



(51) 国際特許分類6 C08L 1/00, A61L 15/00, A41B 13/00, D06M 15/05	A1	(11) 国際公開番号 WO98/25999 (43) 国際公開日 1998年6月18日(18.06.98)																		
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04606 (22) 国際出願日 1997年12月15日(15.12.97) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平8/333520</td> <td>1996年12月13日(13.12.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/124623</td> <td>1997年5月15日(15.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/192159</td> <td>1997年7月17日(17.07.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/213222</td> <td>1997年8月7日(07.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/313368</td> <td>1997年11月14日(14.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/329830</td> <td>1997年12月1日(01.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日本吸収体技術研究所(JAPAN ABSORBENT TECHNOLOGY INSTITUTE)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋浜町二丁目26番5号 滝沢ビル3階 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木 磨(SUZUKI, Migaku)[JP/JP] 〒247 神奈川県鎌倉市植木19番2号 アルス鎌倉A-301 Kanagawa, (JP)		特願平8/333520	1996年12月13日(13.12.96)	JP	特願平9/124623	1997年5月15日(15.05.97)	JP	特願平9/192159	1997年7月17日(17.07.97)	JP	特願平9/213222	1997年8月7日(07.08.97)	JP	特願平9/313368	1997年11月14日(14.11.97)	JP	特願平9/329830	1997年12月1日(01.12.97)	JP	松本良一(MATSUMOTO Ryoichi)[JP/JP] 〒186 東京都国立市北三丁目39番22号 Tokyo, (JP) 森 眞吾(MORI, Shingo)[JP/JP] 〒145 東京都大田区南雪谷四丁目18番12号 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 山下穰平(YAMASHITA, Johei) 〒105 東京都港区浜松町一丁目18番14号 SVAX浜松町ビル 山下国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーロパ特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平8/333520	1996年12月13日(13.12.96)	JP																		
特願平9/124623	1997年5月15日(15.05.97)	JP																		
特願平9/192159	1997年7月17日(17.07.97)	JP																		
特願平9/213222	1997年8月7日(07.08.97)	JP																		
特願平9/313368	1997年11月14日(14.11.97)	JP																		
特願平9/329830	1997年12月1日(01.12.97)	JP																		
(54) Title: HIGHLY ABSORBENT COMPOSITE COMPOSITIONS, ABSORBENT SHEETS PROVIDED WITH THE COMPOSITIONS, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 高吸収性複合組成物、該複合組成物を備えたシート状吸収体、およびその製造方法 (57) Abstract Composite compositions containing, as the major components, fine hydratable microfibril fibers obtained from cellulose or derivatives thereof and a solid capable of swelling with water, wherein at least part of the surface of the solid is coated with the fine microfibril fibers, and a process for producing the same. The solid capable of swelling with water is exemplified by particulate polymer absorbents to which short fibers have been added as the third component. These composite absorbents may be located on supporting sheets made of, for example, a nonwoven fabric to give composite absorbent sheets applicable to various absorbent products including diapers for infants and adults.																				

セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維、および水膨潤性固状体を主成分とし、水膨潤性固状体の表面の少なくとも一部が、マイクロフィブリル状微細繊維により被覆されている複合組成物およびその製造方法。水膨潤性固状体は、たとえば粒子状高分子吸収体であり、さらに第3の成分として、短繊維が添加される。この複合吸収体は、不織布のようなシート状支持体に設けられて、シート状複合吸収体を構成してもよく、これは幼児用および成人用オムツを含む多種の吸収体製品に応用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GU	グアム	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CA	カナダ	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ	JE	ジャージー	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NO	ノルウェー		
CH	スイス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CN	中国	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CY	キプロス	LR	リベリア	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LS	レソト	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ			SG	シンガポール		
DK	デンマーク			SI	スロベニア		
EE	エストニア			SK	スロバキア		
ES	スペイン			SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

高吸収性複合組成物、該複合組成物を備えたシート状吸収体、
およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、水膨潤性を有する固状体、とくに粉末状からペレット状に至る種々のサイズおよび形態の粒子の機能性や使用性を向上させた、新たな形態の複合組成物に関する。さらに本発明は、固状体として高分子吸収体を用いて構成された、従来の吸収体とはまったく形態を異にする、自身の容積に比較して大量の液体を安定に吸収する能力を有する高吸水性複合組成物、ならびにこの高吸水性複合組成物を主たる構成要素とした高吸水性複合体に関する。

本発明の高吸水性複合体は、通常の高吸水体と同様にして、幼児用および成人用オムツ、女性用生理用品、動物用の排泄処理製品、あるいはメディカル用の血液吸収体製品に広く用いることができ、いわゆる高分子吸収体の性能をフルに活かした「パルプレス型の超薄型吸収体」としてとくに有用である。またコンパクトな形態を活かして、保冷材、保水材、結露防止材、海底ケーブル被覆材、そして水損事故防止材等への応用も可能である。

また本発明は、このような複合組成物、それから構成される複合体を製造する方法、装置にも関する。

さらに本発明は、上記高吸水性複合体を各種シート状基材と組み合わせて、吸収体製品に応用する場合に、従来のバックシートの持つ防漏機能も兼ね備えたシート状吸収体、従来のトップシートやアクイジション機能をも兼ね備えたシート状吸収体、さらにはトップシートおよびバックシート

の機能も併せ備え、単独で使えるようなシート状吸収体に関する。

背景技術

吸収体製品に用いられている水分や体液を吸収する吸収体主成分として

- 5 は、従来よりフラッフ状木材パルプと、いわゆる高分子吸収体（以下「SAP」と略称する）との組合せから成り立っている。しかし近年、物流の効率化、小売店頭での陳列スペースの利用率の向上のため、さらには省資源化のために、従来の比較的嵩張る吸収体製品に対して、薄物化、コンパクト化への社会的要請が大となっている。
- 10 コンパクト化、薄物化の手段としては、SAPとパルプの組合せにおいては、パルプに対して2～10倍ほど高い吸水能力を持つSAPの比率を上げ、それに伴ってパルプの比率を下げれば、薄く、コンパクトになり、究極的にはSAP100%の構造をとれば、最大限に薄層、コンパクト化を追求できるはずである。
- 15 ところが一方、SAPの比率が高くなるほど、水の吸収の際に、SAPの特性に基づくいわゆる「ゲルブロッキング現象」が起り、吸収体製品が計算通りの効率では機能しなくなるため、現状ではSAP／パルプ＝1／1前後の構成が限界とされており、SAP／パルプ＝2／1以上、あるいは、さらにSAP比率を上げてSAP100%に近いパルプレスの構造をと
- 20 することは、極めて難しい技術課題となっている。ここで、「パルプレス」という用語は、この分野で一般的に適用されている概念にしたがって、SAPに対するパルプの比が1前後よりも小さいものを総称するものとして使用される。
- 勿論、パルプレス構造に関しては、従来から種々の挑戦がなされている。
- 25 たとえば、直接紡糸やアクリル酸系繊維の部分加水分解等により、繊維状、ウェブ状のSAPシートをつくる方法、あるいはアクリル等のモノマーを

ウェブに含浸させて、それを紫外線あるいはエレクトロンビーム等で重合させて、ウェブ状の吸水性ポリマーをつくる、あるいはセルローズ等の不織布をカルボキシメチル化したのち更に部分架橋してシート状の吸水性ポリマーをつくる、等の様々な試みがなされている。

- 5 しかし、素材のコストの問題、および多大な設備投資額等により、工業的、経済的に成功した例は報告されていない。

一方、生体からの体液排出は、環境条件、生活条件等により様々に変化し、しかも回数も一定ではない。このため、多くの吸収体製品に用いられるシート状吸収体には、状況変化に対応して、素早く、しかも多数回にわたって安定した吸収能力を発揮することが要求される。

- 10 上に述べたような従来のパルプ／SAP 2成分系の吸収体の場合には、両成分の組合わせにより、液体に対するパルプの一時貯留性と、SAPの安定貯留機能とを活かし、多数回の吸収要求にもある程度の対応が可能である。ところが、大きい吸収量の確保のためにSAPの割合を増加したSAP単独に近い系では、液体が供給されると同時にSAPが一斉に吸収を開始するために、1回目の吸収スピードはきわめて速いが、2回、3回と液体供給が繰り返されるにしたがって吸収スピードが急激に低下するという基本的な問題を抱えている。

20 発明の開示

- 本発明の第1の態様によれば、セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維、および水膨潤性固状体を主成分とし、前記水膨潤性固状体の表面の少なくとも一部が前記マイクロフィブリル状微細繊維により被覆されていることを特徴とする複合組成物が提供される。

この複合組成物は、単独で種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレ

ット状、シート状もしくは任意の形状の三次元構造物等の形態に成形することが可能であるが、不織布のような任意のシート状支持体をベースとしてその上にシート状に成形することもできる。

本発明は、さらに上記の複合組成物を製造する方法を提供する。

- 5 この方法は、水膨潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維を水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水とからなる分散媒体中に、前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリル状微細繊維を分散させ、得られた分散液から前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリル状微細繊維を前記分散媒体から分離し、ついで脱液したのち乾燥させることか
10 らなる。

- 本発明の複合組成物は、基本的には、水膨潤性を有する固状体と、これを被覆するマイクロフィブリル状微細繊維との複合体である。水膨潤性を有する固状体としては、種々の多糖類、凝集剤、あるいは粒子状高分子吸収体（SAP）等がある。中でもSAPは、そのきわめて大きい吸水性から、
15 取扱いや保存が容易でないが、本発明にしたがってマイクロフィブリル状微細繊維で被覆することにより、このような問題が解消される。またSAP粒子を相互にマイクロフィブリル状微細繊維で結合した構造は、マイクロフィブリル状微細繊維が各SAP粒子を所定の位置に拘束するとともに、その
20 周囲に適当な空間を確保するため、きわめて厚さの薄いシート状の吸収体を構成する。

- 本発明の第2の態様によれば、シート状支持体と、このシート状支持体の少なくとも一方の表面上に設けられた吸収層とを有し、前記吸収層は、水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維と、粒子状高分子吸収体（SAP）と、前記粒子状SAPの平均直径よりも長い繊維長を有する短繊維状成分とを備え、湿潤膨潤時において改善された形態安定性を有することを
25

特徴とするシート状吸収体が提供される。

本発明において、SAPの平均粒径より長い短繊維成分は、SAP粒子相互間を連結するとともに、SAP粒子が形成する層の上面をネット状にカバーする、ネットワーク構造を構成し、これにより膨潤時にも膨潤SAP粒子の脱離を防止する効果が得られる。

本発明によれば、上記のシート状吸収体を製造する方法がさらに提供される。この方法は、水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維を分散媒体中に分散させた分散液に、短繊維状成分および粒子状SAPを添加分散させて3成分分散スラリーを調製する工程と、前記3成分分散スラリーをシート状支持体上に展開して前記スラリー層を形成する工程と、前記スラリー層から前記分散媒体を除去し、ついで乾燥する工程と、を備える。

この態様のシート状吸収体は、粒子状SAP、マイクロフィブリル状微細繊維、短繊維成分、そしてそれらを支える基布の4成分から成り立っている。粒子状SAPは、吸水能力を示す基本成分である。SAPとしては、前述の粒子状の他、フィルム状、不織布状等のさまざまな形態を持ったものが使用可能である。

マイクロフィブリル状微細繊維は、本発明のシート状吸収体の製造時には、SAPの分散安定剤として沈降防止とSAP粒子同士の凝集を防ぎ、完成後には、SAP粒子相互、およびSAPと基布とを結合するバインダーの役割を果たす。

短繊維成分は、マイクロフィブリル状微細繊維で被覆されたSAP粒子の間を分画し、粒子群をネット状にカバーすることにより、シート状支持体と協働してネットワーク構造の中にSAP粒子を取り込む機能をもつ。

本発明の第3の態様によれば、液体透過性シート状支持体と、その一方の表面に結合された、粒子状SAPを含む吸収層とを備えたシート状吸収体において、前記吸収層が、前記液体透過性シート状支持体の前記表面に、

所望のパターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収領域を形成していることを特徴とするシート状複合吸収体が提供される。

このような構造をもつ本発明のシート状複合吸収体においては、排出体
5 液などの液体がシート状吸収体の液体透過性シート状支持体の表面、すなわち吸収層の存在しない側の表面に接触すると、この液体はまず液体透過性シート状支持体に吸収され、その液体浸透性により、それ自身の内部に急速に浸透し、ついで拡散し、その後、液体が供給された表面とは反対側の表面に接して設けられている吸収層に接触してこれに吸収される。シ
10 ート状吸収体全体としての吸収スピードは、液体透過性シート状支持体への吸収拡散スピードと、吸収層表面からその内部へ向かって順次に起こる膨潤、吸収スピードとによって決まる。

したがって、吸収層に厚み差あるいは密度差があれば、液体が供給されたとき、厚みが薄く、あるいは密度の低い部分から吸収、膨潤が進む。ま
15 た吸収層に含まれている粒子状SAPの粒径に差があれば、粒径の小さい部分から膨潤吸収が進む。本発明の基本的なコンセプトは、シート状吸収体の表面上に所望のパターンで高吸収領域を分布させたことによって生ずる吸収能力差を、膨潤吸収スピードの差に反映させたことにある。

また吸収層に不定形の縁部を与えることにより、その縁部の長さが、単
20 純な直線あるいは曲線に比較して格段に長く、したがってシート状支持体に一旦吸収された液体は、この長い接触線をもつ吸収層に速やかに吸収され、吸収スピードのさらなる向上が得られる。

上述のような吸収層の形成成分をシート状支持体上に、所望のパターンに分布、成形させるためには、吸収層形成成分をスラリー状にして、その
25 スラリーをシート状支持体上に、目的に応じたパターンで塗布固定するような方法を採用することが有効である。そのような方法には、粒子状SA

Pを含むスラリー状分散液を準備する分散工程と、前記分散工程で得られた分散液を前記液体透過性シート状支持体の表面上に塗布して、所望のパターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収領域を形成する塗布工程と、前記塗布工程で形成された吸収層を乾燥させる乾燥工程と、を備えていることが必要とされる。

また本発明は、上記の方法を実施するための装置を提供する。この装置は、連続する液体透過性シート状支持体の一方の表面上に、粒子状SAPを含むスラリー状分散液を帯状に塗布するための複数のノズルと、このノズルに前記スラリー状分散液を供給するための給送手段とを備え、前記給送手段が、前記分散液の流量を脈動させる機構を有していることを特徴とする。

本発明によれば、連続する液体透過性シート状支持体の一方の表面上に、粒子状SAPを含むスラリー状分散液を帯状に塗布するための複数のノズルと、このノズルに前記スラリー状分散液を供給するための給送手段とを備え、前記ノズルの各々が複数の吐出口を有していることを特徴とするシート状吸収体の製造装置がさらに提供される。

この装置は、スラリー状分散液が塗布された後に、前記液体透過性シート状支持体を加熱下でプレスする熱プレス手段を備えることもできる。

本発明の第4の態様によれば、繊維ウェブからなるシート状支持体と、このシート状支持体の一方の表面に支持されている粒子状または繊維状SAPとからなり、シート状支持体が、前記SAPを支持している表面が内側になるようにチューブ状に形成されていることを特徴とするチューブ状吸収体が提供される。

すなわち本発明のチューブ状吸収体は、SAPを支持しているシート状支持体をチューブ状に成形することによって、SAPのための膨潤スペースを吸収体の内部構造として具備する、新規な立体構造を持った高吸収性

構造体を構成している。

このような構造のために、本発明のチューブ状吸収体は、単位面積内に存在するSAPの絶対量が、平面構造の吸収体のその約2倍となり、単位面積当たりの吸収能力も約2倍に増加する。また本発明の吸収体では、

- 5 SAPはチューブ状のシート状支持体の内壁に付着した状態で支持されているので、十分な大きさの膨潤スペースが確保され、SAPがその吸収能力の最大限まで液体を吸収して膨潤した状態に至っても、吸収体全体としてのフレキシブルな性質が保持される。

- 10 シート状の吸収体についてはいろいろな開発が行われているが、その吸収体としての機能を吸収体製品としての機能として充分発揮させるためには、液体の吸収前には下着のように薄く、吸収時には膨潤を妨げないような充分な膨張スペースを用意することが必要である。本発明は、このような要求を十分に満足するとともに、シート状支持体の液体拡散性と相まって、優れた吸収性能を発揮する吸収体を提供する。

- 15 本発明はさらに、上に述べたような立体構造を持った高吸収性構造体からなるチューブ状吸収体が吸収体コアとして所望の吸収領域に配置された吸収体製品を提供する。

- 20 本発明のチューブ状吸収体は、未膨潤時には扁平もしくはフラットな、中空チューブがつぶれた状態の極めて薄い状態を呈し、水分の吸収によって膨潤したときには、SAPの膨潤による体積増加のために、内部空隙がSAPで充填されて、チューブ状吸収体全体として横断面がほぼ円形になるように膨張し、立ち上がった状態となる。

- 25 本発明の吸収体製品において、吸収領域に単一のチューブ状吸収体が配置されてもよいが、より好ましくは、複数のチューブ状吸収体が並列に配置される。後者の場合には、構造が安定するとともによりフレキシブルになり、吸収体製品の着用者の身体の動きによく追従することが可能である。

本発明の第5の態様によれば、一方の表面に多数の凹部を有する液体不透過性シート材料と、前記の凹部内に収容、固定された吸水性材料とを備え、防漏機能と吸水機能を兼ね備えているシート状吸収体が提供される。

この態様においては、複合吸収体は、液体不透過性シート材料の一方の
5 表面に設けられた多数の凹部に、粒子状高分子吸収体を含む吸水性材料が充填された形態を採る。この複合吸収体は、次のような要件をクリアすることで、防漏機能と吸水機能を兼ね備える。

(1) 凹凸構造を持った液体不透過性シート材料、さらに望ましくは防水性とともに通気性を有する材料を使用する。

10 (2) 吸水能力のできるだけ大きい吸水性材料を使用する。

(3) 凹部に吸水性材料を充填し、しかもその凹部に固定する。

本発明に使用される凹凸構造を有する材料としては、厚さ $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 程度のPE、PP、EVA等のフレキシブルな熱可塑性フィルムに、機械的穿孔、熱成形、真空成形等の手段で任意の形状で多数の孔または凹
15 部を形成したものが最も一般的であるが、液体不透過性シート材料の一部に開孔が形成され、この開孔部分を、後述する吸水性材料で塞ぐことにより、防水防漏性を与えたものも有利に使用できる。

また凹部を充填する吸水性材料には、その比較的狭い空間に充填させるために、細かいサイズであることが要求され、一方その狭い空間に充填させる量である所定量の吸水量を確保するためには、単位容積当りの吸水能力が高いことが要求される。
20

液体不透過性シート材料は、たとえば厚さ $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の熱可塑性フィルム、あるいは厚さ $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の熱可塑性フィルムと不織布との接合体であり、このシート材料に形成された凹部は、他の部分と同一の
25 液体不透過性であてもよく、あるいは凹部の底部あるいはその一部に、そのままでは通液するような開孔部分または多孔質部分が存在し、その開孔

または多孔質部分が、前記吸水性材料で閉じられていてもよい。

このような構成のシート状吸収体は、全体として液体不透過性であるとともに、凹部に収容、固定された吸水性材料により、大きい液体吸収能力を示し、したがって液体不透過性シートと吸収体の2つの機能を兼ね備える。

液体不透過性シート材料に設けたられ凹部に、SAPもしくはSAPを含む吸水性材料を充填固定するための方法としては、原則的には通常のオムツ、ナプキン等の吸収体製造プロセスで行われているものと同じ方法を適用することができ、一つの好ましい方法は、たとえば気流中にSAPと木材パルプとを分散させる工程と、この分散物を凹部に充填する工程と、ついでその場所にホットメルトで固定する工程とを含む。

もし液体不透過性シート材料の凹部がその一部に開孔、もしくは液体透過性の構造を有しているならば、真空脱水装置を備えたコンベア上に上記液体不透過性シート材料を供給し、この液体不透過性シート材料の上から上記スラリーを連続的に供給することによって、スラリー中の液体が開孔あるい通液部を通じてシート材料を透過して分離され、固形分のみが凹部に残される。ついで、更なる脱液、乾燥を行うことによって、SAP粒子相互間、およびSAP粒子とシート材料とがマイクロフィブリル状微細繊維により結合され、その位置に安定に固定され、同時に防水性も付与されることになる。またSAPの量と、マイクロフィブリル状微細繊維の性状および量との比率を適切に選択することによって、望ましい防漏性を維持しながら、ある程度の通気性をも示すという、吸収体製品の素材として好ましい特性を与えることも可能である。

このような目的のために使用されるSAPは、狭い空間内に安定に保持されることにより達成されるように、粒子状、でき得ればより細かいものが望ましく、粒経で表示すれば、0.4mm以下、さらに望ましくは0.

3 mm～0.1 mm程度のものが適している。また0.1 mm程度の極細粒子と0.4 mm以上の粗粒子を共存させてもよい。木材パルプ等の繊維材料にSAPを共存させる場合には、SAP含有量が多いほどよく、少なくともSAPを50%以上含有させることが望ましい。

- 5 すでに述べたように、本発明の複合吸収体の製造においては、マイクロフィブリル状微細繊維、SAP、および必要に応じて添加された短繊維状成分は、分散媒体中に分散される。分散媒体としてとくに有効なものとして、低温度では高粘度、加温下では粘度が対数的に低下する性質をもった多価アルコール系、特に多価アルコールと水との混合溶媒系に於ける温度、粘度挙動を利用することにより、分散貯留時には系を低温化、高粘度化にして安定状態を保ち、移送、成形し、脱液時には系を加温、加水して粘度を下げ、流動性を上げ、これにより成形、脱液を容易ならしめることが可能である。

- 15 以下に、本発明の高吸水性複合組成物、およびこの複合組成物を備えたシート状吸収体の各形態の構成要素について具体的に説明する。

本発明の第1の形態では、複合組成物は、SAPとマイクロフィブリル状微細繊維から構成される。

第2の形態では、複合組成物は、SAPとマイクロフィブリル状微細繊維に、SAPより大きな短繊維状成分が加わる構成をとる。

- 20 第3の形態では、上記第1および第2の形態の複合組成物が、シート状支持体と複合されてシート状吸収体を形成する。

これらの複合組成物とそれを組み合わせたシート状吸収体を構成する成分を抽出すると、つぎの4つの成分からなる。

まず、各成分について説明しておく。

- 25 (1) 粒子状SAP

SAPと略称されている粒子状高分子吸収体は、一般にはカルギキンメ

- チルセルローズ、ポリアクリル酸及びその塩類、アクリル酸塩重合体架橋物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、ポリオキシエチレン架橋物、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド等の水膨潤性ポリマーを部分架橋したもの、あるいはイソブチレンとマレイン酸との共重合体等である。これらを乾燥することによりベースポリマー粒子が得られる。次に、一般的にはさらに粒子表面の架橋密度を高めるための後処理が施され、同時に製品粉体の吸湿によるブロッキング性を抑制するためにブロッキング防止剤が添加される。
- 5 膨潤性ポリマーを部分架橋したもの、あるいはイソブチレンとマレイン酸との共重合体等である。これらを乾燥することによりベースポリマー粒子が得られる。次に、一般的にはさらに粒子表面の架橋密度を高めるための後処理が施され、同時に製品粉体の吸湿によるブロッキング性を抑制するためにブロッキング防止剤が添加される。
- 10 また生物分解性のあるポリアスパラギン酸のアミノ酸架橋物、あるいは *Alcaligenes Latus* からの培養生成物である微生物起源高吸水性ポリマー等も含まれる。

- SAP 製品としては、粒子状、顆粒状、フィルム状、そして不織布状のさまざまな形態を持ったものが開発されているが、これらは全て本発明で使用可能であり、また本発明で望ましいものは、分散媒体中で均一に分散可能な粒状、顆粒状、フレーク状、ペレット状、短針状等のもので、ここ
- 15 ではこれらを総称して「粒子状」と称することにする。

(2) ミクロフィブリル状微細繊維

- 本発明において、SAP 粒子を所定の位置に拘束するミクロなネットワーク構造は、いわゆるミクロフィブリル状微細繊維によって構成される。これは、本発明の複合吸収体の製造時には SAP 粒子同士の凝集を防ぎ、分散状態を安定化、均一化するとともに、乾燥後には SAP 相互、および SAP とシート状支持体とを結合するバインダーの役割を果たす。
- 20 ネットワーク構造は、いわゆるミクロフィブリル状微細繊維によって構成される。これは、本発明の複合吸収体の製造時には SAP 粒子同士の凝集を防ぎ、分散状態を安定化、均一化するとともに、乾燥後には SAP 相互、および SAP とシート状支持体とを結合するバインダーの役割を果たす。

- このミクロフィブリル状微細繊維は、一般的には平均直径が $2.0 \mu\text{m}$ ~ $0.01 \mu\text{m}$ 、平均で 0.1 もしくはそれ以下の極めて細い繊維状物で、SAP が水を吸収したときにその膨潤によって直ちに構造が崩壊するのを
- 25 このミクロフィブリル状微細繊維は、一般的には平均直径が $2.0 \mu\text{m}$ ~ $0.01 \mu\text{m}$ 、平均で 0.1 もしくはそれ以下の極めて細い繊維状物で、SAP が水を吸収したときにその膨潤によって直ちに構造が崩壊するのを

防止することができる耐水性をもち、しかも水の浸透性、SAPの膨潤性を阻害しないような性質を持つ。ここで特記すべきことは、マイクロフィブリル状微細繊維は、ソルベーション (solvation, 束縛水) として水と結合する、極めて強固な水和性を有するということで、この水和性により、含水媒体中に分散されると水和して、大きな粘性を示し、安定に分散状態を保持する性質を示す。

この明細書において、「マイクロフィブリル状微細繊維」という用語は、強い水和性を示す繊維状物を総称するものとして使用され、場合によっては平均直径が $2.0 \mu\text{m}$ を超えるものも使用可能であり、また、いわゆる
10 フィブリルとマイクロフィブリルとの混合体であってもよい。

このようなマイクロフィブリル状微細繊維は、セルローズあるいはセルローズ誘導体をマイクロフィブリル化処理することにより得られる。たとえば木材パルプを磨砕および高度叩解することにより得られる。このマイクロフィブリルは、MFC (マイクロフィブリレイテッドセルローズ) と呼ばれ、
15 ミクロフィブリル化のより進んだものは、スーパーマイクロフィブリレイテッドセルローズ (S-MFC) と呼ばれる。

また、たとえば人造セルローズ繊維 (ポリノジック繊維、ベンベルグ繊維、溶媒紡糸リヨセル) を短いステーブル状に切断したものを磨砕および高度叩解することによっても得られる。

20 あるいはマイクロフィブリル状微細繊維は、微生物の代謝によっても得ることができる。一般的には、*Acetobactor Xylinum* 等の、いわゆる酢酸菌を適当な炭素源を含む培地で攪拌培養して粗マイクロフィブリルを生成させ、ついで精製することにより得られる。このマイクロフィブリル状微細繊維は、バクテリアルセルローズ (BC) と呼ばれる。

25 また紡糸性を有するセルローズの銅アンモニア溶液、アミノオキサイド溶液、セルローズザンテート水溶液、あるいはジアセチルセルローズのア

セトン溶液等を剪断応力下で凝固させて得られる、いわゆるフィブリル状物を、さらに離解して得られるマイクロフィブリル状の素材もまた本発明において使用することが可能である。

これらのマイクロフィブリル状微細繊維の詳細については、特公昭48-6641号公報、特公昭50-38720号公報等に記載され、また商品名「セルクリーム」（旭化成（株）製）、商品名「セリッシュ」（ダイセル化学工業（株）製）等として市販されており、とくに本発明に適するものは、S-MFCおよびBCである。

特に本発明に適するものはMFC、S-MFCおよびBCである。S-MFC 10 MFCについての詳しい技術は特開平8-284090号に、BCについては特公平5-80484号に記載されている。

MFC、S-MFCをMFCとして総称してより詳しくその使用法について説明しておく。MFCとして固形分30%程度まで濃縮して市販されているものがあるが、このような濃縮状態であると希釈解離の手順が必要 15 になり、手間がかかると同時に濃縮にかかるコストも高くなる。本発明には、より水分含有量の高い固形分濃度10%以下のものがより望ましい。しかし、2%以下まで希薄になると水分量が多くなりすぎ、有機溶媒／水の混合溶媒系におけるMFC含有選択幅が狭くなってくる。このような希薄系でのMFCを使用する場合には、原料パルプからマイクロフィブリル化 20 処理を行う際に、水単独系ではなく、あらかじめ分散媒体として用いる有機溶媒を含有させた有機溶媒／水系でマイクロフィブリル化処理を行うことがすすめられる。これによって2%前後の希釈状態で得られるMFC分散液も本発明に使用可能になる。

BCを使用する場合についてもより詳しく説明する。BCは微生物の代謝 25 生成物として得られるものであり、培養の方法、収穫の方法によって、得られるBCの濃度や形態が異なる。それをより均一化するには、収穫、

精製したBCを2%以下の希釈状態でミキサーやデファイブレーダーによる離解処理をつけ加えることにより、凝集状態にある微細繊維塊をさらに細分化、均一化させ大幅に粘度も上昇し、SAPに対するバインダー効果も大きくなるので、このような離解処理を行ったBCを用いることが本発明の目的により適している。

(3) 短繊維状成分

短繊維状成分を構成する短繊維の好ましい繊維度は、MFCの10倍もしくはそれ以上である。具体的には、平均デニールで約0.01d以上、約3.0d以下の繊維度が好ましい。

- 10 本発明において、短繊維状成分を構成する短繊維の長さは重要な要素である。短繊維は、上に述べた、MFCで被覆されたSAP粒子の間を分画し、粒子群をネット状にカバーするという機能を果たすために、乾燥状態にある粒子状SAPの平均直径よりも長い繊維長を有していなければならない。一般に市販されている粒子状SAPの平均粒径は約0.1mm~0.6mm程度であるが、SAPの粒径の比較的小さいサスペンション重合で得られるSAPを用いる場合には、比較的繊維長が短い繊維で十分であり、造粒品やフレーク状のSAPの場合には比較的繊維長の長いものが望ましい。

- 20 この短繊維はまた、膨潤後のSAPを被覆する役割を演ずるものであり、SAPと同様に膨潤したり、溶解したりした場合には効果がなくなることから、水に膨潤、溶解しないような性質を持つことが必要である。

本発明で有利に使用できる短繊維は、下記のグループに分けられる。

(i) パルプ状繊維

- 25 典型的なパルプ状繊維は、針葉樹や広葉樹を原料にして蒸解して得られる木材パルプ、およびコットンリンターを原料にしたリンターパルプ等である。他に、ポリマー溶液を剪断凝固、フラッシュ紡糸、スプレー紡糸等

の手段で繊維状に固形化して得られるアセテート（A C e）フィブリル、ポリアクリロリトリル（P A N）フィブリル、ポリエチレン（P E）系合繊パルプ、ポリプロピレン（P P）系合繊パルプ等が含まれる。また細かいS A Pを用いるときには、ビートの絞るかす、コーヒーの絞るかすから
5 得られるパルプ状物も使用可能である。

P EやP P系合繊パルプは易熱溶性があるので、熱処理によりより安定化を図る場合には好適である。

(ii) 化合繊の短い切断繊維

- ・レーヨン、ポリノジック、リヨセル等のセルロース系繊維の、製紙用に
10 生産されている10mm以下の短繊維類およびそのフィブリル化処理物。
 - ・P E T、P P、P V A、P A N等の短繊維艦、低融点P E T / P E T、P P / P E、P E / P E T等の複合繊維の短繊維類。
 - ・異ポリマーブレンド、海島状繊維紡糸法等で得られる、いわゆる極細繊維の切断短繊維等。
- 15 特にP E / P E T、P E / P P、低融点P E T / P E Tのような複合繊維は、易熱溶性成分の効果を利用して、熱処理により安定化を図る場合には特に望ましい。また、これらの短繊維に抗菌剤や消臭剤を担持させたものを使用することもまた望ましい。

(4) シート状支持体

- 20 シート状支持体は、M F Cで被覆および結合されたS A P粒子をシート状支持体に接合することにより、強度および寸法安定性等の向上、シート状支持体を通じて吸収すべき液を拡散および分配させる機能、ならびにシート状支持体に存在する可能性のある表面の凹凸、起毛、繊維の絡み合い、あるいは空隙の中にS A P粒子を閉じ込め、安定化する等の役割を演ずる。
- 25 ここで、本発明に使用することができるシート状支持体について詳しく述べる。

本発明において、乾式フラップパルプマットおよびその接合シート、湿式成形パルプマット、カード方式乾式不織布、スパンレース、スパンボン
ド、メルトブローン不織布、アセテートまたはポリエステルの開繊トウか
5 中に留めて安定するためには、より嵩高な構造を持つことがより望ましい。
嵩高性に関しては、後述するような厚み計を用いて測定した厚みと目付か
ら計算した見掛け密度が、 0.2 g/cm^3 以下、望ましくは 0.1 g/cm^3 以下であることが望ましい。このような嵩高構造の不織布を得るために
は、次のような工夫が採られる。

10 <細デニール繊維と太デニール繊維の組合わせからなるウェブ>

太い繊維は腰が強く、耐圧縮性に優れる一方で、ウェブの接合強度を維持するのが難しく、細い繊維はこれとは逆の特性をもつ。したがって、両方の繊維を組合せて使用するのが望ましい。このような組合わせは、太デ
ニール繊維と細デニール繊維とをブレンドすること、あるいは太デニール
15 繊維からなる層と細デニール繊維からなる層を重ね合せることにより得られる。しかし本発明の目的には、2層構造、特に細繊維度の比較的高い親水性繊維層と、密度の低い太繊維度の疎水性繊維層との組合せからなる不織布が望ましい。

<嵩高加工不織布>

20 異なるデニールの繊維の組合せに加えて、収縮繊維を組合せることができる。この収縮繊維を収縮させることによって、凹凸やコルゲート状の畝を作ることも、本発明に適した嵩高シート状支持体をつくる方法である一つである。

<表面賦形加工嵩高シート状支持体>

25 平滑な不織布に植毛処理したり、比較的厚手の不織布を機械的に起毛処理を行うことによって、本発明に適した嵩高シート状支持体をつくるこ

とができる。

上述のような4つの構成成分からなる本発明のシート状複合吸収体において、これにシート状吸収体としての機能を十分に発揮するためには、折り畳んだり、スリットして引き伸ばしたり、コルゲート状に成形したりできるような、乾燥時における安定構造化とともに、使用時の体液吸収に際しては優れた吸収および拡散スピードをもち、吸収後もSAP粒子の剥離、脱離のないような構造が求められる。

吸収スピードが速くても、構造が崩れるような構造は避けるべきであり、一方、いかにSAPが安定に固定されていたとしても、吸収、膨潤に長い時間を必要とするものでは本発明の目的に適合しない。そこで上述した4つの成分をいかに有機的に組合せるかが本発明の重要な要件になる。

(5) 各要素の組合わせ

つぎに、前述の各要素の組合わせ、およびその効果について詳しく説明する。

15 (a) シート状支持体と短繊維との組合せ

シート状支持体が親水性であるか、疎水性であるかによって、組合せるべき短繊維の好ましい特性が決定される。すなわち、シート状支持体がPP, PET等の疎水性の繊維からなっている場合には、これに組合せられる短繊維としては、木材パルプ、フィブリル化リヨセルのようなセルロース系の繊維が選ばれ、これによって大幅に吸収拡散性が改良される。レーヨン等の親水性繊維からなるシート状支持体を用いる場合には、PE合成パルプ、PE/PET不複合繊維のショートカット繊維を組合せることによって、吸収拡散性と形態保持性との好ましいバランスが維持される。

(b) シート状支持体と熱融着性短繊維との組合せ

25 湿潤状態での良好な構造の安定性を得るためには、特定の構造のシート状支持体と短繊維とを組合せて熱セット処理することにより、より強い構

造を得ることが可能になる。

たとえば、1.5 dのレーヨン繊維からなる15 g/m²のカードウェブと、6 dのPET繊維からなる15 g/m²のカードウェブを、水流絡合（water-jet entanglement）処理すると、下層に高密度の強親水層、上層に嵩高な構造を持った疎水性の2層構造ウェブが得られる。一方、MFC/SAPのスラリーに、短繊維（PET/低融点PETの易熱溶性複合繊維の1.2 d, 2 mmにカットしたもの）を分散することにより共分散スラリーが得られる。この共分散スラリーを、2層ウェブのPET側に展開して、スラリー層が形成される。つぎに、このスラリー層を乾燥後、熱処理することにより、シート状支持体のPETと短繊維の易熱溶性PETが熱融着してネットワーク構造を形成し、閉じた空隙の中にSAP粒子を閉じ込めた構造を得ることができる。

このような構造においては、液体の吸収時には、液体は親水性シート状支持体層からSAPにすばやく供給されて膨潤を開始するが、十分に膨潤した後にも、シート状支持体から脱離することは少ない。2層構造不織布の嵩高層を形成する繊維の種類と、それに適した短繊維との組合せ例を下に示す。

20	2層構造シート状支持体の嵩高成分	スラリーとして添加される短繊維成分
25	PE/PET太デニール繊維 PE/PP太デニール繊維 PET太デニール繊維 レーヨン太デニール繊維	PE合成パルプ、PE/PET細デニール繊維 PE合成パルプ、PE/PET細デニール繊維 PET/易熱溶性PET細デニール繊維 熱水易溶性PVA繊維

(c) MFCと短繊維との配合割合

短繊維は、一般的にはMFCのスラリーに添加されて2成分分散液を構成し、これに更に粒子状SAPを加えることにより3成分系スラリーが得られる。この3成分系スラリーが、シート状支持体上に展開される。この3成分系スラリーにおいて、MFCに対する短繊維の量の割合が大き過ぎると、MFCが短繊維の被覆、結合にのみ消費され、SAPの接合効率を下げる結果を招き、またスラリーの安定性も悪くなる。また短繊維が少なすぎると、期待されるネットワーク作用が得られない。

- 10 MFC (P) と短繊維 (Q) の割合は、 $P/Q = 1/5 \sim 5/1$ 付近に下限界と上限界があり、望ましくは $P/Q = 1/3 \sim 3/1$ である。

本発明において、上述のSAP、マイクロフィブリル状微細繊維、および必要に応じて添加された短繊維状成分の各要素は、分散媒体に分散される。以下に、分散媒体について説明する。

- 15 上記のような粒子状SAPとマイクロフィブリル状微細繊維、および必要に応じて添加された短繊維状成分を安定なスラリー状の分散液として取扱うためには、分散媒体を適切に選択することが重要である。SAPがその製造工程上で最初からスラリー状を呈している場合、例えばシクロヘキサン/水系で重合反応が行われるアクリル酸のサスペンション重合のような
20 系では、重合反応終了後、サスペンション状で架橋処理を行ったのち、そのスラリー中にマイクロフィブリル状微細繊維の水分散液、あるいは溶媒/水分散液を攪拌下で添加することによって、部分膨張したSAPとマイクロフィブリル状微細繊維を含む安定なスラリーが得られる。

- 市販の乾燥されたSAPを上記マイクロフィブリル状微細繊維、および必要
25 に応じて添加された短繊維状成分とともに安定に分散させたスラリーを得るためには、水と有機溶媒との混合媒体に分散させることが望ましい。

このような有機溶媒と水とからなる分散媒体にSAP粒子、マイクロフィブリル状微細繊維、および必要に応じて添加された短繊維状成分が分散されると、マイクロフィブリル状微細繊維と分散媒体との組合わせで生じる粘性により、マイクロフィブリル状微細繊維およびSAP粒子の均一で安定な分散液が形成される。

本発明に使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；およびアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサジメチルスルホキサイド等；の代表的な水溶性の有機溶媒が使用可能である。低沸点のアルコール類を使用する場合には、揮発性、引火性が高いため、使用する装置を防爆構造にすることが必要であろう。一方、環境への安全性、および製品中の溶媒残存の可能性の低さの観点からは、エタノールおよびプロピレングリコール等が適している。これらの溶媒には、分散に支障を与えない範囲の量で、シクロヘキサンのような非水溶性溶媒を添加してもよい。

マイクロフィブリル状微細繊維、粒子状SAP、および必要に応じて添加された短繊維状成分を比較的長時間にわたって、沈降、凝集させることなく、均一に分散した状態を維持するための分散媒体としては、とくに多価アルコール系の溶媒が好んで使用される。多価アルコール系の溶媒は、水に可溶であり、その水との混合状態で0℃以下の低温でも氷結せず、高粘度を示して、ある時間安定に貯留でき、温度が上昇するにつれて粘度低下を示し、それを利用してポンプ移送、成形を容易にさせる。

多価アルコール系の溶媒の例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量のポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これら

の多価アルコール系溶媒は温度による粘度変化が大きく、例えば表 1 に示すように、20℃と50℃の30℃の違いでも大きな粘度差を示す。

表 1

5	溶 媒	粘度 (c p)	
		20℃	50℃
	エチレングリコール	22.0	7.3
	プロピレングリコール	56.0	11.5
	ジエチレングリコール	30.0	8.6
	トリエチレングリコール	49.0	14.0
	グリセリン	1412	142

- 10 このような粘度変化をうまく製造工程に組み入れることによって効率的なプロセス設計を可能にする。しかし、多価アルコールの一つの欠点は、含水状態でも高粘度のため、シート状基材へのスラリーの塗布に際して、基材への浸透不足によって生ずるなじみの悪さがコーティングムラ等の原因になることがある。その場合には、この多価アルコールにメタノールや
- 15 エタノール等のアルコール類を組み合わせ、たとえば、PG/エタノール/水系という3成分系の溶媒を採用するような手段を採ることも可能である。

- 上記のようにして得られた粒子状SAPとマイクロフィブリル状微細繊維、および必要に応じて添加された短繊維状成分を含むスラリーは、液体透過
- 20 性シート状支持体の表面に塗布されて吸収層を形成する。一般的には、スラリーはシート状吸収体の表面全体にわたって均一に塗布されるが、用途に応じて適切なパターンで塗布することもできる。

- このようなパターンで吸収層が形成される場合において、液体透過性シート状支持体は、吸収層を支える基材であると同時に、製造工程における
- 25 スラリーからの固液分離の役割も演ずる。したがってシート状支持体構成成分が吸収層との親和性を持つと同時に、シート状支持体の構造が固形物

- は透過しないが、液体は透過できるような細孔を持っていることが望ましい。その意味では天然繊維、化学繊維、そして合成繊維を原料とする不織布類をシート状支持体にすることが望ましい。特にセルロース系のマイクロフィブリル状微細繊維を結合剤として用いる場合には、水素結合性のある
- 5 セルロース系繊維をシート状支持体に混在させることが望ましい。

本発明において、吸収層は、上記スラリーを液体透過性シート状支持体の表面に塗布して形成されるが、塗布された結果として、所望のパターンで分布された吸収能力の高い複数の高吸収領域を形成していることが必要である。

- 10 このような不均一な分布をもって吸収層を形成するための代表的な手段は、スラリー状分散液の吐出量もしくは吐出幅に適度な脈動を与えてパターン状の分布を形成させるか、あるいは塗布後の未だ固化する前に賦形することである。

- 吐出された分散液に適度な脈動を与えるための一つの手段は、脈動を伴
- 15 って吐出する性質を有する、たとえばプランジャポンプ、チューブポンプ等のポンプを使用することである。吐出量の脈動を生じないタイプのポンプを使用する場合には、その吐出側に適当な脈動付加装置を設ける。

図面の簡単な説明

- 20 第1図は、溶媒中のマイクロフィブリル濃度と粘度との関係を示すグラフである。

第2図は、セルロースからマイクロフィブリルを得る過程を示す説明図である。

- 第3図は、分散媒体中の有機溶媒濃度とSAPの膨潤率との関係を示す
- 25 グラフである。

第4図は、エチレングリコールとプロピレングリコールの -10°C から

100～140℃までの粘度と温度の関係を示すグラフである。

第5図は、プロピレングリコールの水溶液状態での粘度と温度の関係を混合比4/6, 6/4, 8/2の場合で示すグラフである。

第6図は、スラリー状の分散液から種々の複合組成物を形成する概念を示す説明図である。

第7図は、本発明の実施態様例による複合組成物の形態を示す断面図で、(a)は粒子状のもの、(b)はフレーク状のものを示す。

第8図は、本発明の実施態様例による複合組成物からなるシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図である。

第9図は、本発明の実施態様例による複合組成物からなる他のシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図である。

第10図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の概略的縦断面図である。

第11図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の縦断面図である。

第12図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の縦断面図である。

第13図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の縦断面図である。

第14図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の部分斜視図である。

第15図は、本発明の実施態様例による複合組成物シート材料の縦断面図である。

第16図は、パターン分布を持ったシート状吸収体の一例を模式的に示

す説明図である。

第 17 図は、パターン分布を持ったシート状吸収体の他の例を模式的に示す説明図である。

第 18 図は、パターン分布を持ったシート状吸収体のさらに他の例を模式的に示す説明図である。

第 19 図 (A)、(B)、(C)、(D) はそれぞれ本発明のチューブ状吸収体の異なる形態を示す横断面図である。

第 20 図 (A) は本発明に適用可能なシート状吸収体の断面図、(B) は (A) のシート状吸収体で構成されたチューブ状吸収体の横断面図である。

第 21 図は、(A) は本発明に適用可能な他のシート状吸収体の断面図、(B) は (A) のシート状吸収体で構成されたチューブ状吸収体の横断面図である。

第 22 図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

15 第 23 図は、本発明の吸収体製品の一例を示す平面図である。

第 24 図は、第 23 図の A-A 線における断面図である。

第 25 図は、本発明の他の吸収体製品を示す第 23 図と同様の断面図である。

第 26 図は、本発明のさらに他の吸収体製品を示す第 23 図と同様の断面図である。

第 27 図は、本発明の別の吸収体製品を示す第 23 図と同様の断面図である。

第 28 図は、第 24 図に示した本発明の吸収体製品に用いられたチューブ状吸収体が膨潤した状態を示す断面図である。

25 第 29 図は、本発明のさらに別の吸収体を示す第 23 図と同様の断面図である。

第30図は、本発明のさらに別の吸収体を示す第23図と同様の断面図である。

第31図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

第32図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

5 第33図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

第34図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

第35図は、本発明のチューブ状吸収体の他の例を示す横断面図である。

第36図は、本発明のチューブ状吸収体を構成するために使用できるシート状支持体の断面図である。

10 第37図は、第36図のシート状支持体にSAP粒子を担持させた状態を示す断面図である。

第38図は、第37図の構造を有するチューブ状吸収体を用いて構成された吸収体製品の部分断面図である。

15 第39図は、本発明のシート状吸収体を構成する孔あき液体不透過性シートの部分斜視図である。

第40図は、本発明のシート状吸収体の表面の一部を示す平面図である。

第41図は、第40図のシート状吸収体の縦断面図である。

第42図は、本発明のシート状吸収体を製造する工程を示す説明図である。

20 第43図は、本発明のシート状吸収体に使用される液体不透過性シート材料の平面図である。

第44図は、第43図の液体不透過性シート材料の凹部に吸水性材料を充填した状態を示す平面図である。

第45図は、本発明の他のシート状吸収体を示す部分平面図である。

25 第46図は、第45図の部分縦断面図である。

第47図は、本発明のさらに他のシート状吸収体を示す部分平面図であ

る。

第48図は、本発明においてマイクロフィブリル状微細繊維に短繊維状成分を添加するプロセスの例を示すブロック図である。

第49図は、本発明においてマイクロフィブリル状微細繊維に短繊維状成分を添加するプロセスの例を示すブロック図である。

第50図は、本発明においてマイクロフィブリル状微細繊維に短繊維状成分を添加するプロセスの例を示すブロック図である。

第51図は、本発明においてマイクロフィブリル状微細繊維に短繊維状成分を添加するプロセスの例を示すブロック図である。

10 第52図は、本発明のシート状吸収体を、乾燥状態にあるものとして示す部分縦断面図である。

第53図は、第52図に示したシート状吸収体が、湿潤した状態にあるものとして示す部分縦断面図である。

第54図は、本発明の他のシート状吸収体を、乾燥状態にあるものとして示す部分縦断面図である。

第55図は、本発明のシート状吸収体の一例を示す平面図である。

第56図は、第55図のシート状吸収体の部分拡大断面図である。

第57図は、本発明に使用されるシート状支持体を製造する方法の一例を示す工程図である。

20 第58図は、第57図の方法で製造されたシート状支持体の断面を示す説明図である。

第59図は、本発明で使用するのに適したシート状支持体の一例を示す一部切欠平面図である。

第60図は、第59図の一部拡大断面図である。

25 第61図は、本発明の方法にしたがって複合組成物シート材料を製造する装置の概略的縦断面図である。

第 6 2 図は、第 6 1 図の装置の変形例を示す概略的縦断面図である。

第 6 3 図は、第 6 1 図に示した装置に使用される他の塗布装置を示す概略的縦断面図である。

第 6 4 図は、第 6 3 図の装置に使用された溝付きロールの平面図である。

5 第 6 5 図は、第 6 3 図、第 6 4 図に示した装置で分散液が塗布されたシート状支持体の横断面図である。

第 6 6 図は、本発明のシート状吸収体を製造するための装置の一例を概略的に示す斜視図である。

10 第 6 7 図は、第 6 6 図の装置に適用されるスラリー状分散液吐出用ノズルの一例を示し、(A)は側面図、(B)は底面図である。

第 6 8 図は、第 6 6 図の装置に適用されるスラリー状分散液吐出用ノズルの他の例を示し、(A)は側面図、(B)は底面図である。

第 6 9 図は、本発明のシート状吸収体を製造するために使用されるスラリー状分散液吐出用ノズルの例を示す斜視図である。

15 第 7 0 図は、本発明のシート状吸収体を製造するために使用されるスラリー状分散液吐出用ノズルの例を示す斜視図である。

第 7 1 図は、本発明のシート状吸収体を製造するために使用されるスラリー状分散液吐出用ノズルの例を示す斜視図である。

20 第 7 2 図は、液体透過性シート状支持体に対するノズルの接触状態の一例を示す説明図である。

第 7 3 図は、液体透過性シート状支持体に対するノズルの接触状態の他の例を示す説明図である。

第 7 4 図は、本発明のシート状吸収体を製造するための装置を示す系統図である。

25 第 7 5 図は、本発明のシート状吸収体を製造するための他の装置を示す系統図である。

第76図は、本発明のシート状吸収体を製造するためのさらに他の装置を示す系統図である。

第77図は、剛柔性（mm）を測定する方法を示す説明図である。

第78図は、第77図のA-Aに沿った断面図である。

5 第79図は、SAPの結合安定性の判定基準を示すチャート図である。

第80図は、本発明の実施例でサンプルに組み込むために用意された複合吸収体シートを示す平面図である。

第81図は、本発明の複合吸収体の他の例を示し、(a)は平面図、(b)はその断面図である。

10 第82図は、本発明のさらに他の形態の複合吸収体を製造する過程を示す説明図である。

第83図は、本発明の複合吸収体を適用した女性用失禁パッドを示し、(a)は平面図、(b)は複合吸収体の断面図、(c)は(a)の複合吸収体を折り畳んだ状態を示す斜視図、(d)は完成された女性用失禁パッドの側面図である。

第84図は、本発明の実施例で使用されるチューブ状吸収体の素材を示す斜視図である。

第85図は、第84図の素材から構成されたチューブ状吸収体の横断面図である。

20 第86図は、本発明の実施例で使用されたチューブ状吸収体の横断面図である。

第87図は、プロピレングリコールを例にして各工程別の分散媒体の粘度と温度の設定例を示すもので、(A)は工程図、(B)は各工程における温度の変化を示す図、(C)は各工程における粘度の変化を示す図である。

25 第88図(A)～(E)は、分散スラリーの調製を、コーティングへ

ッターに至る間にどのようなステップで行うかについての実施態様例をそれぞれ示す説明図である。

第 8 9 図は、水蒸気を加熱と加水源とし、成形したプロピレングリコール含有シート状 S A P からの減圧脱液による液相での脱液と、その後の熱
5 プレス、熱風乾燥による気相での脱液の各工程の順序と、各工程におけるプロピレングリコール／水組成とプロピレングリコール残存量の変化を示す説明図である。

第 9 0 図は、シート状支持体にスラリーを、間隔を隔てて平行に延びる多数の帯の形態で塗布する工程を示す説明図である。

10 第 9 1 図は、シート状支持体にスラリーを、互いに接して平行に延びる多数の帯の形態で塗布する工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明を、添付の図面を参照して詳細に説明する。

第 1 図は、分散液中のマイクロフィブリル状微細繊維（以下、単にマイクロ
15 フィブリル、もしくは S - M F C と記すことがある）の濃度と、その粘度との関係を示す一例である。第 1 図から、低濃度でも高い粘度特性をもっていることがわかる。またこのマイクロフィブリルの分散液は構造粘性を示し、シェアをかけることによって流動配向を示し、粘度が下がるが、シェアを下げるとともに復元する。従って、このマイクロフィブリルの分散媒体
20 中に粒子状 S A P を添加分散すると、低シェアの分散状態では、マイクロフィブリルのネットワーク構造の中に S A P 粒子が安定に取り込まれて、高濃度の S A P を安定に分散することができる。またポンプ等で搬送する場合には、粘度が下がって輸送しやすくなり、シート成形後、分散媒体が除去され乾燥状態に至ると、マイクロフィブリル相互が自己接合してプラスタ
25 ー状になって S A P 粒子を安定に結合、固定することができる。

したがって、このマイクロフィブリルの分散媒体中に S A P を分散すると、

高濃度のSAPを安定に分散することができ、分散媒体が除去される過程では、強固に自己接合してプラスター状になってネットワーク構造を形成し、SAP粒子を包み込んで機械的に包囲すると同時に、マイクロフィブリル相互がイオンの水素結合効果により結合し、SAP粒子を確実に保持する。

マイクロフィブリルは、セルローズあるいはセルローズ誘導体をマイクロフィブリル化処理することにより得られる。たとえば木材パルプを磨砕および高度叩解することにより、第2図に示すような過程を経て得られる。このマイクロフィブリルは、MFC（マイクロフィブリレイテッドセルローズ）と呼ばれ、よりマイクロフィブリル化の進んだものは、S-MFC（スーパーマイクロフィブリレイテッドセルローズ）と呼ばれる。

つぎに、前述のようなマイクロフィブリルおよびSAPからなる高吸水性複合組成物を製造する方法について説明する。

本発明においては、前述のような高吸水性複合組成物の製造に当たり、マイクロフィブリルの分散媒体中でのSAPの分散挙動および脱液後のマイクロフィブリルの挙動が巧みに利用されている。すなわち本発明の高吸水性複合組成物は、マイクロフィブリルが安定水和分散する、水相溶性のある有機溶媒と水とからなる分散媒体中に、粒子状SAPおよびマイクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から粒子状SAPおよびマイクロフィブリルを分散媒体から分離し、ついで脱液したのち乾燥させることによって得ることができる。この結果として、SAPを90%以上含有するような、典型的なパルプレスの高吸水性シート状複合体を得ることができるのである。

マイクロフィブリルの分散液を調製するためには、比較的高濃度のマイクロフィブリルの水分散液を母液として用意する。この母液が高濃度になるほど、製造装置はコンパクトになるが、一方、高粘度になるために取り扱いが難しくなるので、10%以下、好ましくは5%～1%の水分散液が用い

られる。このマイクロフィブリルの母液を有機溶媒と水とからなる分散媒体に加えて、所定のマイクロフィブリル濃度とそれに伴う粘度を持ったマイクロフィブリル分散液を調製する。この分散液へのSAPの混合添加手段としては、上述のマイクロフィブリル分散液の中に粒状SAPを分散させる方法
5 が一般的である。

この有機溶媒と水とからなる分散媒体に、マイクロフィブリルおよびSAPを分散させることにより、マイクロフィブリルのネットワーク構造が形成され、このネットワーク構造にSAP粒子が組み込まれて安定分散状態が確保され、その後に分散媒体が除去されたときに、マイクロフィブリルの持
10 つ物理的な絡み合い構造と、マイクロフィブリル同士の安定な水素結合とが形成され、その結果、3次元的な構造が形成されるものと推定される。

有機溶媒と水との混合比は、マイクロフィブリルのネットワーク構造化を可能にし、かつSAPの吸水をできるだけ抑制する範囲に設定される。

前述した有機溶媒の中でも、代表的なものについて説明する。有機溶媒
15 としてメチルアルコール、エチルアルコールおよびアセトンを用いた場合について、各有機溶媒の濃度とSAPの吸水率との関係を測定した結果を第3図のグラフに示す。第3図から、エチルアルコールおよびアセトンの場合には、その濃度が50%よりも低くなるにしたがってSAPの吸水率が急激に増加していることが分かる。メチルアルコールの場合には、60
20 %以下においてSAP中の吸水率が急上昇するので、有機溶媒が多い方が扱いやすい。

上述した溶媒の中でも、粘度の高い多価アルコール系溶媒の中では比較
的取扱いが容易で、工業的に入手が容易であるのは、エチレングリコールとプロピレングリコールである。両者の-10℃から120℃までの粘度
25 と温度の関係を示したのが第4図である。環境へのより安全性、衛生材料用途などを考えた人体への安全性を考慮すると、もっとも望ましいのはプ

ロピレングリコール（以下「PG」と略称する。）である。

上記のような溶媒は本発明では、主として水との混合状態で用いられるが、粒子状SAPの凝集や膨潤を防ぎ、かつMFC等の短繊維状物を安定分散するためには、水と溶媒との適切な混合比を選択する必要がある。溶媒／水比は大体9／1～5／5であって、5／5より水が増えるとSAPの膨張が急激に増大し、9／1より溶媒が多くなるとMFCが沈殿を開始する。これらの転移領域や性質は溶媒種によって多少異なる。PGを例にとると特に望ましい混合比は6／4～8／2である。PGの水溶液状態での粘度と温度の関係を混合比4／6，6／4，8／2の場合で示したのが第5図である。水分量の増加に従って粘度は相対的に低下するが、その水溶液状態でも温度による粘度差の大きいことがわかる。

一方、マイクロフィブリルを水和させて安定に分散させるためには、分散媒体中の水の含有量は多い方が有利である。したがって有機溶媒／水の混合比は、90／10～40／60の範囲が適当である。なおこの比率は、使用される有機溶媒と、用いられるSAPの性質により多少変化する。

この分散媒体中でのSAPとマイクロフィブリルとの共存分散状態における、SAPとマイクロフィブリルの各分散濃度と、SAPとマイクロフィブリルの濃度比について、より詳しく説明する。SAPの濃度は、システムの搬送方法によっても異なるが、取り扱いの容易さから、60％以下、好ましくは50％～5％の範囲から選択される。好ましいマイクロフィブリル濃度は、SAPの結合力と分散安定性に影響される。良好な分散安定性を保つためには0.2％以上が必要であり、好ましくは0.3％～1.0％である。

このような濃度でマイクロフィブリルを含有する分散媒体は、前述のように良好な分散安定性を示し、長時間静置した後にも、相分離を起こし難い。実験の結果によれば、マイクロフィブリル濃度が高くなるにしたがって分散

安定性が良好になり、0.3%では1時間経過するまで相分離は起こらず、0.5%では65時間後にも相分離は認められなかった。この良好な分散安定性は、塗布時の操作を容易にするばかりでなく、SAP粒子をマイクロファイブシルが万遍なく包囲して安定に分散できることを実証するものであり、この構造が、本発明の複合組成物の優れた吸水性の基幹をなすものであると推測される。

SAPに対するマイクロファイブシルの割合 ($MFC/SAP \times 100 (\%)$) は、その値が大きくなると強度が上がるが、紙状になって固くなってくるので、20%以下が望ましい。また0.3%以下では十分な結合力が得にくい。この結合力の評価は、表面強度の測定法に用いられるセロテープ法を援用して行うことができ、その結果からみる、より好適な範囲は5%~0.5%である。

つぎに、分散媒体中にマイクロファイブシルおよびSAPを分散させた分散液から、複合組成物を形成する方法について図面を参照して説明する。スラリー状の上記分散液から複合組成物を形成する方法としては、たとえば、第6図の概念図に示すように、①スラリーから溶媒を分離して得られるブロック状物を乾燥後、粉碎して粒子状にすれば、SAPの粒子表面がマイクロファイブシルで被覆された、第7図(a)に示すような球状の、あるいは第7図(b)に示すようなフレーク状の粒状体を得られ；②スラリーをたとえばネットで作った型に注いで固液分離したのち乾燥すれば、用いた型に応じてペレット状、棒状、筒状、波板状等の3次元構造の形状賦形複合体を得られ；③連続的に薄膜を形成し、乾燥すればシート状複合体を得られる。

このようにして得られた複合組成物は、水分含有によって可撓性を示すようになるため、シート状の複合体をたとえばエアレイド法によって繊維類とともにマット状に成形し、これに湿分を与えてプレス、乾燥すること

により、シート状に再成形することも可能である。

以下、とくに汎用性の高い、分散液から直接にシートに成形する方法について詳しく説明する。前述のようなマイクロフィブリルのネットワーク構造は、その内部にSAPを安定かつ強固に保持した状態を保ちながら、極めて薄い層に成形することを可能にする。すなわち、マイクロフィブリルおよびSAPを分散媒体に分散させた分散液を、適当な平面上に塗布し、マイクロフィブリルおよびSAPのみからなるシート状の高吸水性複合組成物を形成することができる。

この形態の高吸水性複合組成物層10を第8図(a)に示す。第8図(a)において、符号11はマイクロフィブリル、12はSAP粒子をそれぞれ示す。なお実際には、70倍の顕微鏡写真からスケッチした第8図(b)に示すように、各SAP粒子は、微細なマイクロフィブリルによって完全に包み込まれているとともに、隣接するSAP粒子との間でマイクロフィブリルで絡合された、マイクロフィブリルのネットワーク構造に取り込まれている。

あるいは、分散液を適当なシート状支持体上に塗布した場合には、分散液の乾燥後に、シート状支持体と複合組成物層とからなる高吸水性複合シート材料が得られる。とくにシート状支持体として多孔質な不織布を使用した場合には、その多孔質度に応じて分散液の一部が不織布の繊維間の空間に入り込み、分散液の乾燥後に、第9図(a)および顕微鏡写真からスケッチした第9図(b)に示すように、不織布13と複合組成物層10とが両者の接合面で絡み合った構造の複合シートとなる。この不織布の好ましくは多孔質度は、見掛比重で示すと 0.2 g/cm^3 以下、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.1$ である。

25 この場合の不織布の構成素材としては、液の浸透性の観点から、コットン、レーヨン、木材パルプ等の親水性素材、あるいはポリエチレン、ポリ

プロピレン、ポリエステル等の合成繊維を親水性化処理した素材を用いることが望ましい。特にマイクロフィブリルがS-MFC、BCの場合には、物理的な交絡に加えて、水素結合性が極めて強いため、セルロース系の基材を用いると、乾燥時にはさらに強く安定結合する。また湿潤時には極めて良好な浸透性も示す。

また第9図に示した構造において、第10図に示すように、不織布13と対向して、高吸水性複合組成物層10に接するように別のシート材料14を接合することもできる。この別のシート材料14として、液体不透過性のシート材料を使用すれば、第10図の複合シートは、単独で、トップシート、吸収体およびバックシートからなる吸収体製品の機能を持たせることができる。

さらに第9図の構成において、シート状支持体の全表面にわたって高吸水性複合組成物層を設けることもできるが、所望のパターンで部分的に設けることもできる。たとえば第11図に示すように、シート状支持体13の一方の表面のみに、所定の幅の帯状の形態で複数の複合組成物層10を所定間隔で設け、隣接する複合組成物層10の間で山折りと谷折りに折り畳んだ、断面ジグザグ状とすることができる。このような構成の複合シートは、平坦なものと比較して、単位面積あたりに存在する複合組成物層10の容積が大きくなるので、より大きい吸収能力を発揮する。あるいは第12図に示すように、ジグザグ状の山を一方向に大きく倒した場合には、単位面積あたりに存在する複合組成物層10の容積をさらに大きくすることができる。また第13図に示すように、平坦な中央部を挟んでその両側に、互いに反対方向に傾斜した山部を設けることもできる。

また、このようなジグザグ構造は、SAPが吸収体製品として使用される際に吸収による膨潤を容易に行わせるための、自由で十分なスペースを提供することにもなる。

第14図は、本発明にしたがって構成された高吸水性複合シート材料の一例を示す。この高吸水性複合シート材料は、弾性体からなるシート状支持体13の一方の表面に、所定の間隔で相互に平行に延びる帯状に、高吸水性複合体層10を配置し、その上に波形の液体透過性不織布14を配置して、この不織布14の各谷部において、不織布14とシート状支持体13とを結合部15において結合した構造を有し、したがって各高吸水性複合体層10は、シート状支持体13と不織布14との間に形成されたチャンネル16内に収容されている。

このような構成の高吸水性複合シート材料は、たとえば生理用ナプキンあるいはオムツのような吸収体製品において、高吸水性複合体層10の長さ方向と直行する方向に大きい伸縮性をもち、かつ優れた吸水性をもつシート材料として有利に使用することができる。この場合、不織布14が身体に接する側として使用され、液体は、まず不織布14により吸収、拡散され、ついで高吸水性複合体層10に吸収される。吸水量が増大するにしたがって高吸水性複合体層10の体積が膨張するが、これはシート状支持体13と不織布14との間に形成されたチャンネル16内に位置しているので、自由な膨張が許容される。

第15図は、本発明の高吸水性複合シート材料の応用例を示す。第15図において、符号21で示す液体不透過性シートは、液体不透過性で、適度な柔軟性を有するもので、この液体不透過性シート21に、高吸水性複合シート材料22が重ね合わされている。そしてこの両者は、所定の間隔で配置された互いに平行に線状もしくは帯状に延びる多数の結合部23において相互に結合されている。結合部23は、液体不透過性シート21と高吸水性複合シート材料22とを、所定の幅で通常の手段、たとえばヒートシール、高周波接合等で熱融着することにより形成されている。

互いに隣接する2つの結合部23、23間において、高吸水性複合シ-

ト材料 22 の長さは、液体不透過性シート 21 の長さよりも長く、したがって各結合部 23, 23 間では、高吸水性複合シート材料 22 のたるみにより、液体不透過性シート 21 との間にチャンネル 24 が形成されている。

高吸水性複合シート材料 22 は、P. P. あるいは P. E. のようなポリオレフィン系のスパンボンドあるいは乾式不織布のようなシート状支持体 13 の一方の表面に、複合組成物層 10 を支持させた、第 9 図に示した構造のもので、この複合組成物層 10 が液体不透過性シート 21 と対面する側に置かれている。

このような構成を有するシート状製品は、多量の液体を吸収した状態でも、安定してシート状の形態を維持する自己保形性にきわめて優れている。

上述した様な手段により得られるパターン分布を持ったシート状吸収体の一例を模式図で示したのが第 16 図～第 18 図である。第 16 図は脈動を利用したパターン、第 17 図は二股ノズルを利用した例、第 18 図はその組合せで得られるパターンである。

高吸収領域の分布状態の例を示すと、①ほぼ全面に分布した薄い吸収層の上にさらに部分的に厚い層が存在する場合；②吸収層のないシート状支持体が露出している部分と吸収層の存在する部分が別々に存在している場合；そして③高吸収領域の中に薄い層と厚い層が共存している場合に分けられる。高吸収領域の存在パターンは、例えば第 16 図のような海島状パターン、第 17 図のように薄い縁部を持った連続帯状パターン、あるいは第 18 図のように海島と帯状パターンの組合せのようにさまざまな態様のものが考えられる。

パターン分布をもってスラリーを塗布されたシート状吸収体は、プレス圧着によりシートシート状支持体と安定に結合され、脱液、乾燥により構造が固定される。この際、パターン分布をもつ、厚薄度の大きい、溶媒を多量に含んだ未乾燥のシート状吸収体は、プレス時にプレスロールに付着

し、部分剥離が生じやすい。そのため表面をティッシュや不織布でカバーしてプレスする方法もあるが、効果的なのは熱プレスを行い、シート状支持体になじませると同時に、プレス面の吸収層を脱液して構造固定することにより、表面を安定化させたのちに剥離すると、カバー材なしでもこうした巻き付きは生じない。

第19図(A)、(B)、(C)および(D)は、本発明のチューブ状吸収体の最も単純な形態を模式的に示している。

第19図において、符号401は、チューブ状をなすシート状支持体、402はこのシート状支持体401にその内壁面においてのみ担持されたSAPを示す。第19図(A)に示すチューブ状吸収体では、シート状支持体401は、閉じたリングの形態の横断面を有するように成形され、その両縁部の突き合わせ部分で、ホットメルト型接着剤のような接着剤403により結合されてチューブ状とされ、その内周面の全域にわたってほぼ均等にSAP402が担持されている。第19図(B)では、シート状支持体401の両縁部の突き合わせ部分に、補強シート404が配置され、この補強シート404とともにシート状支持体401の両縁部が接着剤403により結合されている。第19図(C)に示すチューブ状吸収体は、一方の表面にSAP402を担持した平らなシート状支持体401を、その一端部においてのみ、SAP402を担持している表面を内側にして筒状に成形し、相対向する両側縁を互いに適当な幅で重ね合わせて、この重なり合い部分で接着剤403を使って接着することにより、平坦な吸収体の端部にチューブ状の部分が形成されている。第19図(D)のチューブ状吸収体では、外側に位置する側縁部ではSAP402が存在せず、したがって接着剤403は直接にシート状支持体1の表面に接着している。

25 本発明において使用できるシート状支持体としては、液体透過性で、SAP粒子を通過させるほどの大きい開孔を有さないものであれば、繊維ウ

ウェブからなるシート材料の実質的にほとんど全てを使用することができる。例示すれば、メルトブローン不織布、発泡押出ネット、溶融押出高フィブリル化ネット、スパンボンド不織布、カードウェブ法不織布、スパンレース法不織布、あるいはこれらの任意の組み合わせを包含する。

- 5 このシート状支持体の基本的役割は、SAPを安定に担持するとともに、吸水時に膨潤したSAPがチューブ状吸収体の外部へ漏過、離脱するのを防ぐことにあるが、もし必要であれば、シート状支持体の構成素材あるいは形状を適宜選択することにより、別の役割を担わせることもできる。たとえばシート状支持体を構成する繊維として、セルローズ系の繊維あるいはこれをブレンドした系を選択することにより、担持されたSAPへの液体の拡散効果を高めることが可能になる。また別の効果を与える例としては、シート状支持体に小さな力で伸長させることができる易伸展性の不織布を用いることによって、SAPの吸水膨潤力によってシート状支持体自体を伸長させることも可能になる。このような効果を利用することにより、
- 10 SAPの液体吸収能力を最大限に発揮させるとともに、非吸収状態におけるチューブ状吸収体の直径を小さくすることができ、ひいてはこのチューブ状吸収体を使用した吸収体製品のサイズの縮小が実現される。

この明細書において、「易伸展性」とは、少なくとも一方向に小さい力で容易に伸展させることができる性質を意味する。

- 20 この方法によって得られたシート状複合体は、たとえば第20図(A)に模式的に示すような構造を有している。第20図(A)において、符号411はシート状支持体、412はSAP、413はSAP412粒子を相互に、そしてシート状支持体411に結合させているマイクロフィブリル状微細繊維を示す。このシート状複合体は、厚さ1mm程度のきわめて薄
- 25 いシートとして形成することができるので、第20図(B)に示すようなチューブ状に成形するのが容易であり、本発明のチューブ状吸収体として

適している。

第21図(A)は、第21図(B)に示したチューブ状吸収体のように、SAP412粒子がほぼ均一な密度で分布しているものと異なり、複数のSAP粒子412が集まった塊を作り、これらの塊が適当な分布で配置された構造のシート状複合体を示し、このシート状複合体を、SAP412粒子を担持している表面を内側にしてチューブ状に巻くことにより、第21図(B)に示したチューブ状吸収体が形成される。

第19図に示した構成では、シート状支持体の両側縁部が互いに直接結合されることによりチューブ状に成形されているが、第22図に示すように、筒状に成形された状態で両側縁部は互いにわずかな間隔で離れており、このスリットを閉じるように接着剤403によって別のシート材料414が連結された構成を採ることもできる。

なお上記の、そして以後に説明する具体的な図において、理解を容易にするために、チューブ状吸収体は円または楕円形もしくはそれに近い、やや膨れた形状で示されているが、液体を吸収して膨潤する前の段階では、チューブ状吸収体は、扁平につぶれた形態をとることが多い。

上に述べたような構造をもつチューブ状吸収体は、単独で、あるいは複数のグループとして通常の吸収体製品に吸収体コアとして組み込むことが可能であるが、実際的には、吸収体製品を構成するシートに連結された形態で有利に使用される。たとえば、1つのチューブ状吸収体、または複数の相互に平行に配置されたチューブ状吸収体が、吸収体製品の吸収ゾーンにおいて、吸収体製品の肌に接する側にある液体透過性の内側シート、あるいは防漏性を有する外側シートに連結されて吸収体コアを構成する。

第23図は、このように構成された本発明の吸収体製品としての使い捨てオムツを示している。第23図において、符号500は吸収体製品の本体を示し、この本体500は、第24図に示すように、液体透過性の内側

シート 5 2 0 および液体不透過性の外側シート 5 3 0 で構成され、その吸収ゾーンに、相互に平行に配置された 3 つのチューブ状吸収体 5 0 1、5 0 2 および 5 0 3 が収容されている。チューブ状吸収体 5 0 1、5 0 2 および 5 0 3 は、この例では液体不透過性の外側シート 5 3 0 に、ホットメルト型接着剤のような接着剤 5 0 4 により連結されている。

第 2 5 図は、本発明の他の吸収体製品の構成を、第 2 2 図と同様の断面で示している。この例では、内側シート 5 2 0 は、各チューブ状吸収体の両側において、接着剤 5 0 4 により外側シート 5 3 0 に連結されている。

第 2 6 図の例では、中央に位置するチューブ状吸収体 5 0 2 が、その両側に位置するチューブ状吸収体 5 0 1 および 5 0 3 よりも広い幅を有し、これによりその両縁部が隣接するチューブ状吸収体 5 0 1 および 5 0 3 の縁部の上方に重なっている。

第 2 7 図の例では、各チューブ状吸収体 5 0 1、5 0 2 および 5 0 3 の相対的な幅の関係は第 2 6 図に示したものと同様であるが、両側のチューブ状吸収体 5 0 1、5 0 3 は、中央に位置するチューブ状吸収体 5 0 2 よりも高い位置に置かれ、その各々の内側縁部が、中央のチューブ状吸収体 5 0 2 の両縁部の上方にそれぞれ重なっている。

第 2 3 図から第 2 7 図に示した構成の吸収体コアを備えた本発明の吸収体製品は、上に述べたチューブ状吸収体の優れた吸収能力により、高い吸収性能を発揮する。とくに第 2 6 図および第 2 7 図に示したような、各チューブ状吸収体が隣接する他のチューブ状吸収体と部分的に重なり合った構成では、単位面積当たりの S A P の量を多くすることができるので、さらに大きい吸収性能が期待できる。たとえば第 2 6 図の構成において、チューブ状吸収体 5 0 1、5 0 2 および 5 0 3 が液体を吸収して膨潤した状態が第 2 8 図に示される。また第 2 4 図から第 2 7 図の例において、各チューブ状吸収体は、その位置を安定にするために、内側シート 5 2 0 にも

連結されてもよい。

本発明の吸収体製品において、吸収ゾーンに配置される吸収体コアは、前述のように複数のチューブ状吸収体のみによって構成されてもよいが、チューブ状吸収体の1つを、第29図に示すように、他の吸収体506に
5 置き換えてもよい。

あるいは第30図に示すように、細長いチューブ状吸収体507を平行に配置し、各チューブ状吸収体の外側縁部に沿って延びる、不織布のような柔軟なシートからなるテープ508を取り付けた構成をとることもできる。このテープ508は、吸収ゾーンに到来した液体がチューブ状吸収体
10 507に到達するのを許容するとともに、チューブ状吸収体の表面と皮膚との間に介在して感触を改善する。

吸収体製品の吸収ゾーンに設けられるチューブ状吸収体の数あるいは大きさは、この吸収体製品の形態、用途、あるいは望まれる吸収性能等の要因に応じて任意に選択することが可能であり、これらの事項の選択は当業
15 者にとって容易である。

上の記載および図では、チューブ状吸収体はほぼ楕円形の横断面を有するものとして説明されたが、液体を吸収する前の段階では、チューブ状吸収体は、たとえば第31図に示すように、厚さの薄い扁平な形態を通常もつ。シート状支持体1が単一の層であれば、その横断面の周囲の長さは横
20 断面の形状にかかわらず一定である。この横断面の周囲の長さが長ければ、SAP402を担持するために提供される面積が大きくなるとともに、SAP402が膨潤してその大きさを増大したときに、チューブ状吸収体の厚さすなわち高さが大きくなる。第32図から第35図は、このような目的でシート状支持体401にマチを設けた例を示している。第32図の例
25 では、マチ510はチューブ状吸収体の上面に設けられ、第33図から第35図ではチューブ状吸収体の両側縁部にそれぞれ設けられている。なお

第34図では、マチ510が設けられている両側縁部は、対向する部分でヒートシール部511でより連結されて、他の部分から区画されたセル512が形成されている。

- 本発明のチューブ状吸収体において、シート状支持体は、液体透過性で、
- 5 ある程度の柔軟性と引裂き強さを有するものであれば、どのようなシート材料から構成されてもよい。好ましいシート材料は、前述のような不織布シートであるが、第36図に示したような複合構造の不織布もまた有利に使用される。この複合不織布は、ポリプロピレン等の合成繊維からなるスパンボンド不織布601に、PETあるいはレーヨン等の1種または2種
- 10 以上からなるステープル繊維602を水流交絡等の手段により複合させたものであってもよい。このような複合不織布は、スパンボンド不織布601が内側シートとして機能し、そして第37図に示すように、ステープル繊維の面にSAP402粒子をしっかりと保持することができるので、吸収体コアを内側シートで覆う必要がなくなる。
- 15 第38図は、第37図のシート状吸収体600をチューブ状に成形し、吸収体製品の外側シート411に接着剤504により連結するとともに、その両側に液体不透過性シートからなるレッグギャザー603を設けた構造の吸収体製品を示している。各レッグギャザー603の一侧縁は、外側シート411に連結されているとともに、他側縁は、他方のレッグギャザー
- 20 ー603の縁部と適当な間隔を隔てて向き合っており、その間に、チューブ状吸収体600の中央部が位置している。

つぎに、本発明のシート状吸収体の構造の例を図面を参照して説明する。

- 第39図は、フレキシブルな熱可塑性フィルムからなる液体不透過性シート材料711に、底部に開孔712を有する多数の凹部713を形成し
- 25 たシート材料を示している。この凹部713内に、吸水性材料を充填したシート状吸収体が第40図および第41図に示される。吸水性材料は、S

AP粒子714を、マイクロフィブリル状微細繊維715により液体不透過性シート材料711の凹部713内壁に固定したものである。

一般的に、より微細な粒子が狭い部分に充填し、大きな部分が比較的広い部分に充填している構造が望ましい。

- 5 また第42図は、本発明の他のシート状吸収体を製造する過程を示している。第43図のステップAにおいて、液体不透過性シート材料721および横伸展性を有する液体透過性不織布722が、ホットメルト接着剤層（図示せず）を介して重ね合わされ、ステップBにおいて、加熱されたグリッドロールによる処理によって、相互に平行に延びる多数溝部723が
- 10 形成され、同時にシート材料721とホットメルトを介して各凹部の位置で結合される。この複合シートは、ステップCにおいて、溝部723の長さ方向と直交する方向に延伸され、これによって液体透過性シート材料721は各溝部723の位置で切り離され、凹部724を形成する。724の部分は液体透過性の不織布のみから構成されている。
- 15 つぎに、ステップDにおいて、上に述べた、親水性有機溶媒と水との分散媒体中にSAPとマイクロフィブリル状微細繊維を均一に分散させたスラリーを、液体透過性シート材料724上に塗布し、ついで脱液、乾燥することにより、凹部724は、SAPとマイクロフィブリル状微細繊維とからなる吸水性材料725で充填される。最後に、ステップEにおいて、液体
- 20 不透過性シート材料721および各吸水性材料725上に、不織布のようなトップシート726が配置され、吸収体の存在しない721の部分でトップシートと接合される。

第43図は、ステップBにおいて形成される多数の凹部724が円形である液体不透過性シート材料を示し、第44図は、ステップDにおいて凹部724が吸水性材料725で充填されたシート材料を示している。

25

第42図に示したシート状吸収体において、液体不透過性シート材料7

21とともに複合シートを構成する不織布722は、PE、PP、PET等の耐水性のある合繊不織布、あるいは合成繊維にレーヨン、リヨセル、コットン等のセルローズ系繊維を混合した材料から得られる、目付10g/m²~50g/m²の不織布が望ましい。

- 5 第45図および第46図は、液体不透過性シート材料721を波板状に成形し、相互に平行に延びる谷状の凹部724の底部に、細い帯状もしくは棒状に吸水性材料725を配置し、その位置に固定した構成を示している。

また第47図は、第45図および第46図で用いられた帯状もしくは棒状に吸水性材料725に代えて、吸水性材料725がドット状に設けられた例を示している。

第45図~第47図に示した構成において、液体不透過性シート材料721は、その凹部724の底部に開孔を有していても、あるいは有さなくてもよい。

- 15 いかなる場合にも、液体不透過性シート材料に形成される凹部24は、シート材料の表面に対してほぼ垂直に延びる内壁面を持っていてもよいが、好ましくは、吸水性材料の充填のし易さから、上部から下部に向かうにしたがって狭くなるような漏斗状のテーパーを持つ。

凹部のサイズは、吸水性材料の大きさ、形状にも依存するが、円形であればその直径で、楕円形、長方形あるいは溝のような細長いものであればその短い方向の巾で、少なくとも0.3mm、望ましくは0.5mm以上であることが望ましい。なぜならば、直径もしくは幅が小さすぎると、凹部の中に十分な量の吸水性材料を安定に保持することが難しくなるからである。

- 25 つぎに、マイクロフィブリル状微細繊維、SAPおよび短繊維状成分を使用して本発明のシート状吸収体を製造する場合に好適に使用されるプロセ

スについて説明する。

短繊維は、その性質もしくは特性、すなわち、乾燥状態か湿潤状態か；難解フィブリル化処理が必要か否か；等によって、その添加に際して最適なプロセスが選択される。第48図～第51図は、代表的なプロセスのい

5 くつかを例示してい

る。これらの図から、各プロセスの構成が容易に理解されるであろう。

まず、SAP/MFC/短繊維/シート状支持体の4成分で構成される本発明の複合吸収体の典型的なモデル例が、第52図および第53図に示される。

10 第52図は、乾燥状態にある複合吸収体を示し、第53図は第52図の複合吸収体が吸液、膨潤した状態を示している。第52図および第53図において、符号111は基材を示し、その表面に、粒子状SAP112、短繊維113およびマイクロフィブリル状微細繊維114が支持されている。第52図に示すように、乾燥状態ではSAP粒子はバラバラ、あるいは複
15 数個がMFCによって強固に接合された状態で存在し、その間にSAPグループを、あたかも傘でカバーするように、短繊維によって主に上方が被覆されるような構造で、余裕のあるスペースに閉じ込められている。

この複合吸収体に体液が供給され、SAPがこれを吸収して膨潤すると、第53図に示すように、MFCの水素結合が切れ、SAPはより自由に膨
20 潤をするが、閉じ込められたネットを拡大する範囲で膨潤するから、このネットワークからの脱離が防止される。

第54図は、嵩高な基材を用いて短繊維の効果と協同してネットワーク効果を高めた構造である。第54図において、符号111aは基材の高密度層、111bは基材の低密度層、112は粒子状SAP、113は短繊維、
25 114はマイクロフィブリル状微細繊維を示す。粒子状SAPが基材の低密度層111bの繊維間に比較的余裕をもって捕捉されていることがわ

かる。

本発明において、吸収層は、シート状支持体の少なくとも一方の表面に隙間なく設けてもよいが、列状その他の任意のパターンで設けることもできる。またシート状支持体の一方の表面のみに吸収層を設けることで十分な吸収性能の複合吸収体を構成することができるが、両面に液体が接触する
5 ような用途に使用する場合には、シート状支持体の両面に吸収層を設けてもよい。

ここで、本発明に適用された、種々の特性を判定する評価方法について説明する。

10 1) 複合吸収体の湿潤時の膨潤SAPの保持性

複合吸収体から2cm×10cmの短冊状に切り取ったものをサンプルとする。

①静置保持性

12cmφシャーレに短冊状サンプルを2枚、そのSAP面を上にして、
15 約2cmの間隔で並べ、0.9%NaCl（生理食塩水）50mlを静かに加えて10分間静置してSAPを膨潤させ、膨潤につれてサンプルからSAPが液中に剥離脱落する状態を目視で判定する。

（判定基準）

◎：SAPが膨潤しても剥離脱落はほとんど見られなかった。

20 ○：SAPの膨潤に伴い脱落が僅かに認められた。

△：SAPの膨潤に伴い脱落が明瞭に認められた。

×：SAPの膨潤に伴い脱落が大きく、液中に堆積した。

②静置脱落性

上記の静置保持性のテストにおいて、サンプルをそのSAP面を下にしてシャーレ中に置いた以外は同様に実施し、判定基準も同じである。
25

③垂直吊り下げ保持性

上記の静置保持性評価後のサンプルを直ちに液中よりピンセットで取り出し、長さ方向の一方の端をクリップで把持して垂直に吊り下げ、膨潤SAPのシート状支持体からの剥離脱落の状態を目視判定する。

(判定基準)

5 ◎：膨潤したSAPの剥離脱落はほとんど見られなかった。

○：膨潤したSAPの表層部分が少し脱落した。

△：膨潤したSAPのうち、表層にあるものが部分的に脱落したが、シート状支持体に直接接触している部分では保持されていた。

×：膨潤したSAPがシート状支持体から大部分離れて脱落した。

10 2) 複合吸収体の吸液拡散性

複合吸収体から5 cmφの円形に切り取ったものをサンプルとする。

①液滴吸収時間(秒)

12 cmφシャーレにサンプルをそのSAP面を上にして置き、0.9% NaCl(生理食塩水) 1 mlをビューレットでサンプルの中心に約1
15 秒で落とし、滴下液が吸収されるまでの時間(秒)を測定する。

②拡散時間(秒)

12 cmφシャーレに0.9% NaCl(生理食塩水) 100 mlを入れ、サンプルをそのSAP面を上、シート状支持体面が液に接触するように浮かべ、この状態でサンプル全面に液が拡散し、塗布されたSAPが
20 全面で膨潤し終えるまでの時間を測定する。

3) シート状支持体の厚さ(mm)

シート状支持体から5 cmφの円形に切り取ってサンプルとし、大栄科学精機製作所製の測厚器を用いて、測定子面積15 cm²(直径43.7 mm)、測定圧3 gf/cm²で厚さを測定する。

25 4) シート状支持体の見掛密度(g/cm³)

シート状支持体の目付(g/m²)と厚さ(mm)から下式で算出した。

見掛密度 (g/cm^3) = (目付 (g/m^2) / 10^4) \times (10 / 厚さ (mm))

本発明のさらに他の態様における、液体透過性シート状支持体と、その一方の表面に結合された、粒子状 SAP を含む吸収層とを備えたシート状
5 吸収体であって、吸収層が、液体透過性シート状支持体の表面に、所望の
パターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収
領域を形成しているシート状複合吸収体について説明する。

第 55 図は、本発明のシート状吸収体における吸収層の吸収能力の高い
複数の高吸収領域と、吸収能力の低い低吸収領域とを模式的に示すもので、
10 図面にやや白い色で表された部分は吸収能力の大きい領域 210、黒い色
で表された部分は吸収能力の小さい領域 220 を示している。

第 56 図は、第 55 図に示されたシート状吸収体の一部の縦断面図で、
符号 203 は、適当な液体透過性を有する不織布のような材料からなるシ
ート状支持体を示し、このシート状支持体 203 の一方の表面に、吸収能
15 力の大きい領域 110 およびこれよりも吸収能力の小さい領域 220 を形
成する吸収層 200 が設けられている。

吸収層 200 は、SAP の粒子 201 と、各粒子 201 の周囲に存在す
るマイクロフィブリル状微細繊維 202 とで構成され、マイクロフィブリル状
微細繊維 202 は、SAP の粒子 201 を相互に、そしてシート状支持体
20 203 の表面に結合するとともに、吸収すべき液体を各粒子に移送する手
段として機能する。

第 55 図および第 56 図に示した例では、吸収層 200 の吸収能力の大
きい領域 210 と吸収能力の小さい領域 220 との間の吸収能力の差は、
吸収層 200 の厚さの差で実現されている。この厚さは、見掛け上は高分
25 子吸収体の層構成で表現され、第 56 図のように薄い層は 1 層、厚い層は
2 層以上の層から構成されている。

本発明において、シート状吸収体の素材として好ましい性能を有する不織布の例としては、本願出願人が特開平 9-59862 号において先に提案したような、バイコンポーネント構造を持つスパンボンドを使用し、これを第 57 図に示した方法にしたがって延伸、熱セットすることにより、

5 第 58 図に示すような断面構造とした不織布がある。この不織布は、一方方向にのみ大きい伸長しやすい性質をもっている。第 58 図において、H の好ましい範囲は 0.2 ~ 2 mm、L は 1 ~ 5 mm である。

他の不織布の例としては、同じく本願出願人が特願平 8-345410 号において先に提案したような、高伸縮性ネットと繊維ウェブとの部分積層不織布が挙げられる。この積層不織布は、第 59 図および第 60 図に示すように、縦方向および横方向の伸縮性線条体 405 および 406 を直交させてその交点で結合したネット 407 の両面に、同種または異種のウェブ 408 および 409 を積層し、相互に平行な結合線 410 に沿ってこれらを結合した構造を有し、やはり結合線 410 と直交する一方向にのみ大きく伸長し易い性質をもっている。

10 15

あらかじめシート状に形成された支持体に SAP を担持させることもできるが、シート状支持体の製造時に SAP をこのシート状支持体内に導入することも可能である。このような複合構造体は、たとえば、易熱溶解性の合成繊維ステーブルと繊維状 SAP とをカードウェブ化すること；エア

20 レイド法によりパルプと SAP と短繊維状易溶解繊維を積層した後、熱処理により固定化すること；あるいは不織布状ウェブにアクリル酸モノマーを含浸させた後、重合および架橋反応させること；により得ることができる。担持された SAP の表面は露出していてもよいが、浸透性を妨げないティッシュ等でカバーされていてもよい。

25 つぎに、本発明の複合組成物を製造するのに適した装置について図面を参照して説明する。

第 6 1 図において、符号 3 1 はイオン交換水を貯留するタンク、3 2 は
マイクロフィブリル母液を貯留するタンク、3 3 はアセトンを貯留するタン
ク、3 4 は S A P を貯留するタンクをそれぞれ示す。タンク 3 2 から取出
5 されたマイクロフィブリル水分散母液は、攪拌器を備えた混合器 3 5 に導入
され、タンク 3 1 から取出された水で混合器 3 5 内で希釈されたのち、ポ
ンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器 3 6 に導入される。この混合
器 3 6 には、タンク 3 3 から取出されたアセトンが導入されており、この
混合物が、ポンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器 3 7 に導入され
る。混合器 3 7 には、タンク 3 4 から粒状 S A P が導入されており、ここ
10 でマイクロフィブリル、有機溶媒、水および S A P の混合分散液が形成され
る。

一方、不織布のような適当なシート状支持体 1 3 は、ロール 3 8 から巻
き出されたのち、成形部 4 0 に導かれる。この成形部 4 0 は、ベルトコン
ベア 4 1 と、このベルトコンベアのベルト上に位置するノズル 4 2 を備え、
15 このノズル 4 2 に、前記の混合器 3 7 から混合分散液がポンプの作用で供
給されるようになっている。シート状支持体 1 3 は、ベルトコンベア 4 1
に導かれて所定の速度で走行する間に、その表面上にノズル 4 2 からの混
合分散液が塗布される。ノズル 4 2 としては、シート状支持体 1 3 上に設
けられるべき複合組成物層のパターンに応じて適当な形状のものが設けら
20 れる。

成形部 4 0 には、さらに 1 対のローラからなるロールプレス 4 3 が設け
られており、混合分散液が塗布されたシート状支持体 1 3 をプレスするこ
とにより、分散媒体に含有されている溶媒をスクイーズし、分離された溶
媒は、ポンプの作用で混合器 3 6 に戻される。

25 シート状支持体 1 3 は、成形部 4 0 を出たのち、次の乾燥部 5 0 に送ら
れる。この乾燥部 5 0 には熱風が供給され、1 対の多孔ロール 5 1, 5 2

を備え、シート状支持体 1 3 およびこれに塗布された混合分散液は、この多孔ロール 5 1, 5 2 の周面に沿って搬送される間に乾燥される。

この乾燥部 5 0 を出たのち、1 対のプレスロール 6 1, 6 2 からなる圧縮部 6 0 で圧縮され、シート状支持体 1 3 上に複合組成物層が設けられた製品が得られる。

第 6 2 図は、第 6 1 図に示した装置に、アセチルセルローズからマイクロフィブリルを製造する装置を組み合わせたシステムを示している。このシステムにおいては、タンク 3 1 a にアセテートドープ、タンク 3 2 a に凝固液、タンク 3 3 a にアセトンがそれぞれ収容され、タンク 3 1 a、3 2 a から取出されたアセテートドープおよび凝固液が、アスピレータ式等の適当なフィブリル化装置に送られ、ここでフィブリル化が行われる。フィブリルは、混合器 3 5 a で開繊され、より細かいマイクロフィブリル状となってスラリー化されたのち、混合器 3 6 a で、タンク 3 3 a からのアセトンと混合され、ついで次段のタンク（図示せず）で SAP と混合される。

以下の工程は、第 6 1 図に示した工程と同様である。

第 6 1 図の装置において、成形部 4 0 において、シート状支持体 1 3 に混合分散液を塗布する別の装置の例を第 6 3 図に示す。第 6 3 図において、符号 4 4 は、混合分散液を収容する上面解放の槽を示し、この槽 4 4 内に、周面の一部が混合分散液中に浸漬された状態で、水平な軸を中心として回転可能な浸漬ロール 4 5 が配置されている。また 1 対のロール 4 6 および 4 7 が、それぞれ浸漬ロール 4 5 と平行な軸を中心として回転可能に設けられている。一方のロール 4 6 は、浸漬ロール 4 5 の周面に圧接されるとともに、たとえば第 6 4 図に示すように、多数のリング状の溝 4 6 a を周面に有しており、平坦な表面をもつ他方のロール 4 7 との間のニップに、混合分散液を塗布すべきシート状支持体 1 3 が通過するようになされている。

槽 4 4 内に收容されている混合分散液は、その中を移動する浸漬ロール 4 5 の周面に自身の粘性で付着し、ついで溝付きのロール 4 6 を介してシート状支持体 1 3 に転写される。したがってシート状支持体 1 3 の表面には、第 6 5 図に示すように、相互に平行な多数の帯状に混合分散液層 4 8 が形成されることになる。なおロール 4 6 に形成される凹凸のパターンは任意に設定することができ、このパターンに対応したパターンでシート状支持体 1 3 に混合分散液を塗布することが可能である。

本発明で得られる高吸水性複合組成物を組み入れた吸収体製品の特徴、性能についても要約説明しておく。本発明の高吸水性複合組成物を吸収体製品に用いると、まず第一に、使用前でも使用時でも、非吸水状態では極めて薄くコンパクトな構造を持ち、SAP 粒子が強固に固定、安定化されているため、たとえ折り曲げや伸縮が働いても、SAP 粒子が移動することではなく、SAP の脱落、構造の破壊も起こりにくい。

第二に、吸水時には SAP が 9 0 % 以上のバルプレス構造にもかかわらず、マイクロフィブリルの親水性とその物性形態の故に、吸収速度が早くしかもブロッキングを起こさないことである。

第三に、吸水後もフィブリルのネットワークによりゆるやかに膨潤ポリマーを把持し、脱落を防ぐことである。

第四に、使用後の廃棄時の特性である。本発明の吸収体は過剰の水に接した場合、静置状態では安定であるが、シェアをかけると直ちに離解する性質があるので、フラッシュブルな商品設計に適している。またセルローズマイクロフィブリルはセルラーゼ活性が極めて高く、土中埋没により短期間で構造がバラバラになる。もし SAP として生分解のあるアミノ酸系吸水性ポリマー等を組合せれば、理想的な環境適応型の吸収体の設計が可能になる。

つぎに、第 5 5 図および第 5 6 図に示したシート状吸収体を製造するた

めに使用される装置の一例の構造を、第 6 6 図を参照して説明する。第 6 6 図において、符号 3 1 1 は、ミクロフィブリル状微細繊維および S A P を含むスラリー状分散液が供給されるスラリー供給管を示し、このスラリー供給管 3 1 1 に、先端にそれぞれノズル 3 1 2 を備えた複数のパイプ 3 1 3 が接続されている。また各パイプ 3 1 3 は、スラリー供給管 3 1 1 からスラリー状分散液を吸引し、これをノズル 3 1 2 から吐出するための給送手段としてのポンプ 3 1 4 が設けられ、共通のモータ 3 1 5 により駆動されるようになっている。

一方、ノズル 3 1 2 から吐出されるスラリー状分散液を塗布すべき液体透過性シート状支持体 2 0 3 は、図中の矢印の方向に一定の速度で搬送されるようになっている。各ポンプ 3 1 4 は、スラリー状分散液を周期的に変動する圧力でノズル 3 1 2 に供給することができるもので、この結果、液体透過性シート状支持体 2 0 3 上には、ノズル 3 1 2 の数に対応する数でスラリー状分散液の帯 3 1 6 が形成され、帯 3 1 6 の各々は、吸収層の厚みの変化と不定形の縁部を持つことになる。

パターン分布を形成させるための一つの手段は、一定の流量で供給された分散液を液体透過性シート状支持体 2 0 3 の表面に塗布する段階で、塗布層の厚さおよび（または）幅に適当なパターンを与えることができるような構造ないしは機能をもつノズルを使用することである。

このようなノズルの形態としては、第 6 7 図および第 6 8 図に示すようなものが適用できる。第 6 7 図に示すノズル 3 1 2 は、筒状の本体 3 2 0 の先端部から所定の長さの 2 本のスリットを形成して、先端部を 2 つの部分 3 2 1 および 3 2 2 に分割した構造を有し、その結果、2 つの部分 3 2 1 および 3 2 2 の先端にそれぞれ吐出口が形成されることになる。

また第 6 8 図に示すノズル 3 1 2 は、筒状の本体 3 2 0 の先端部から所定の長さの 4 本のスリットを形成して、先端部を 4 つの部分 3 2 3 ~ 3 2

6に分割した構造を有し、この場合には、4つの部分323～326の先端にそれぞれ吐出口が形成されることになる。。

他の形態のノズルの例を第69図～第71図に示す。第69図のノズル312は、剛性の、あるいは適度な柔軟性を持つチューブ331の先端に
5 一体的に舌部332を形成した構造を有する。また第70図のノズル312は、チューブ331の先端に、別に用意された剛性の、あるいは適度な柔軟性を持つ舌部333を取り付けた構造を有する。さらに第71図に示すノズル312は、チューブ331の先端に、別に用意された柔軟性な舌部334と、その外側に位置する補強体335とを取り付けた構造を有す
10 る。

第69図～第71図に示した構造のノズルの場合にも、本体331の先端開口と、舌部332～334の各々の先端とに、それぞれ吐出口が形成され、各ノズルは複数の吐出口を有することとなる。

これらのノズル312は、スラリー状分散液を塗布すべき液体透過性シート状支持体203に対して、第72図に示すようにほぼ垂直に、あるいは第73図に示すように適当な角度 θ だけ傾斜させて配置される。このように配置されたノズル312からスラリー状分散液が吐出されると、吐出
15 圧力に応じて抵抗の低い開口部のある方向に分散液が吐出し、不定形の縁部をもったパターンでコーティングが行われることになる。

20 このようなことが比較的簡単に行われるのは、用いられるSAPとマイクロフィブリル状微細繊維を含有するスラリーが大きな構造粘性（チクソトロビックフロー）を持つためで、吐出流速を持っているときは高い流動性を持ちつつノズルから噴出するが、吐出後、直ちに流動性を失い、固形化するという特性も寄与していると思われる。

25 このような結果として液体透過性シート状支持体の表面には、厚みの変化と不定形の縁部を持つ帯状の形態を持った複数の高吸収領域が形成され

ることになる。

- シート状支持体上に吸収層のパターン分布を形成させるための他の手段は、ヘッダーを含むノズル部分、あるいはシート状支持体のフィード機構部分のいずれか、あるいは両方に振動発生部を組み込んで揺動効果を与えることである。これによっても、吸収層の厚さ、または幅が周期的に変化する構造を付与することができる。パターン分布を形成させる方法の例として、ポンプの脈動を利用する方法、特殊なノズルを利用する方法、及び装置を振動させて分散スラリーに揺動効果を与える方法等について説明したが、これらの方法に組合せる手段として、分散スラリーの主成分である SAP について、粒度や形状の違った、あるいは吸収速度の大きな違いを発生する違った種類の SAP を共存させる方法もある。この場合には、均一な分散性とノズルからの吐出安定性を考えると、比較的細かい粒度を持つ SAP の分散系に、粒経の大きい、あるいは形状の違った SAP を一部分散させることが望ましい。
- さて、このようなパターン分布を形成させる目的は、濃度分布（濃いところと淡いところ）、密度分布（密度の高いところと低いところ）、厚みの分布（厚いところと薄いところ）を持たせ、また同時に薄い、濃度の低い部分の表面積を増大させ、濃度の低いまたは吸収層の存在しない部分を利用して急速な吸水性と拡散効果とを持たせ、厚い部分によって時間はかかるが安定な吸収能力を持たせるような多相構造による多回数吸収に適応した吸収体の機能設計に主眼をおいている。しかし一方、このような構造付与によって、吸収体シート全体に身体になじむ可撓性を賦与することもできる。即ち、吸収層が厚くコートされた部分は剛性を持ち撓みにくいが、吸収層の少ない、あるいは無い部分はシート状支持体そのものの特質を保持し、極めて撓みやすい構造となっている。

この方法は工業的に極めて有効な方法である。第 7 4 図および第 7 5 図

は、本発明のパターンで分布された吸収能力の高い複数の高吸収領域を持ったシート状吸収体の製造プロセスの一例を示したものである。

第74図の塗布装置は、相互に平行に軸支されたサクシジョンロール341および熱プレスロール342を備え、液体透過性シート状支持体203は、ガイドロール343を介してサクシジョンロール341に導かれ、その周面上を約1/4周した位置で、熱プレスロール342の周面に接触し、その後は熱プレスロール342に接触した状態で約半周し、ガイドロール344を介して乾燥機（図示せず）へ導かれる。

サクシジョンロール341内にはサクシジョン部345が設けられ、その周面に接触して搬送される液体透過性シート状支持体203を吸引する吸引領域を形成している。ノズル312は、この吸引領域内において液体透過性シート状支持体203の表面上にスラリー状分散液を吐出することができる位置に配置されており、液体透過性シート状支持体203上に所定のパターンでスラリー状分散液の層を形成する。吸引領域に形成された減圧は、スラリー状分散液を液体透過性シート状支持体203表面に密着させると同時に、スラリー状分散液に含まれていた余剰の溶媒を周囲の空気とともに吸引する。この吸引された流体は、パイプ346を介してストレーナ347に導かれて溶媒と気体が分離される。分離された溶媒は、スラリー状分散液を形成するためにパイプ349を経て取出されて再利用され、気体はパイプ348から真空ポンプ（図示せず）を経て外部に放出される。

液体透過性シート状支持体203は、ついで熱プレスロール342に接触した状態で搬送され、その過程でスラリー状分散液層は加熱されることで液体透過性シート状支持体203に密着され、ついでガイドロール344を経て乾燥機に導かれ、最終的に乾燥される。

第75図に示した塗布装置では、ノズル312に対向する位置の吸引領域345に加えて、熱プレスロール342とのニップ部分に位置する第2

の吸引領域 350 が設けられていることのみで、第 74 図に示した塗布装置と相違している。この第 2 の吸引領域 350 は、サクシヨンロール 341 と熱プレスロール 342 との間でスラリー状分散液が押圧されている状態でスラリー状分散液中の溶媒をさらに高度に吸引分離する。

- 5 第 76 図に示した塗布装置では、ノズル 312 はサクシヨンロール 341 上ではなく、その前段に設けられた保持ロール 351 の周面上でスラリー状分散液を塗布するように構成されている点で、第 74 図に示したものと相違している。

- 10 SAP および MFC を水／有機溶媒からなる分散媒体に分散させて得られるスラリーは、分散媒体の条件によってはこれをノズルから吐出し、シート状支持体に塗布してシート状吸収体を形成する際、このスラリーは固形成分が相分離して沈降しやすいために、第 61 図に示した装置のように分散タンク、スラリーポンプ、パイプ、ヘッダー（給液槽）を經由してノズルに導くような構成では、輸送の途中で相分離が起こる場合がある。この
15 ような場合には、各スラリーポンプの各々に吐出ノズルを直結し、この吐出ノズルからスラリーを塗布するようにすればよい。第 90 図はその一例を示したものであり、間隔を隔てて平行に延びる多数の帯の形態で塗布するように構成されている。

- 20 第 90 図の構成では、シート状支持体にスラリーが間隔を隔てて平行に延びる多数の帯の形態で塗布されるが、シート状吸収体の全面にスラリーを塗布する場合には、第 91 図に示すように、それぞれが複数の吐出ノズルを備えた複数のスラリーポンプをシート状支持体の走行方向に関して前後に 2 組配置し、前段の吐出ノズルの間に後段の吐出ノズルが位置するように構成すればよい。

实施例

以下に本発明の実施例を説明する。

(实施例 1)

ミクロフィブリル分散液の調製

- 5 S-MFC（特種製紙（株）製）のゲル状の3.0%水分散体を母液として、これにエチルアルコールとイオン交換水を加えて、エチルアルコール／水が70／30、S-MFC濃度がそれぞれ0.2%、0.5%、1%の3水準のマイクロフィブリル分散液を用意した。

マイクロフィブリル/SAP共存分散液の調製

- 10 上記3水準のマイクロフィブリル分散液50ccに、SAP（三洋化成（株）製、商品名「IM-6700」）の60～100メッシュ区分け品を10g添加して、スラリー状のマイクロフィブリル／SAP分散液を調製した。

この分散液の内訳は下記の通りである。

15 表 2

実験No.	エチルアルコール／水	S-MFC濃度(%)	S-MFC/SAP×100(%)
No.1	70/30	0.2	1.0
No.2	〃	0.5	2.5
No.3	〃	1.0	5.0

20 マイクロフィブリル／SAP複合シート材料の形成

上記分散液を攪拌しつつ、グラスフィルターを用いて、アスピレーター減圧により脱液したのち、PP不織布上に広げて、50℃で減圧乾燥を行った。

乾燥後の複合体は大豆状の塊となった。これをメッシュの細かい金巾に包んで木槌で叩いて粉碎し、メッシュ区分40～60の部分を区分して吸水性テストを行った。

- 25 包んで木槌で叩いて粉碎し、メッシュ区分40～60の部分を区分して吸水性テストを行った。

表 3

実験No.	粉碎状態
No.1 No.2 No.3	比較的簡単に粉碎できた 固くなり、粉碎するのが困難であった 小石状となり、しかも粘りをもち、粉碎は困難 を極めた

この高吸水性複合組成物の粉体は、顕微鏡観察によると、その表面がミクロフィブリルで覆われた、第7図(a)および第7図(b)のような構造を持っていた。

吸水性の評価

上記のメッシュ分画されたSAPを用いて、吸水スピード、ゲルブロックの状態、吸水量、保水量を調べた。吸水スピードは、20ccの初期吸収時間を測定し、また吸水量および保水量については、過剰の生理食塩水中で30分間吸収処理後の状態で、JIS K-7223に準じて測定した。得られた結果は下表のとおりであった。

表 4

	Blank	No.1	No.2	No.3
生理食塩水吸収量 (g/g)	4 5	4 7	4 4	4 6
生理食塩水保水量 (g/g)	3 5	3 4	3 4	3 6
生理食塩水吸収スピード(秒)	15cc で777 発生	5 秒	1 0 秒	30秒で 一部777 発生

上の結果からも明らかなように、S-MFCの添加によって、吸水性および保水性はほとんど変化しない。一方、実験No. 1からNo. 3とS-MFCの濃度が上がるにつれて、SAPの結合強度は増大するが、硬化するために取り扱いが難しくなり、また吸水スピードも低下するので、こ

これらの性能が重要な用途においては、SAPに対するマイクロフィブリルの添加比率(%)は5%以下が好ましい。

(実施例2) マイクロフィブリル濃度と複合シート材料の特性

マイクロフィブリル分散液の調製

5 ・バクテリアセルローズ(BC)母液の調製

固形分濃度30%のBC(B. P. R. 社製)をイオン交換水にミキサーを用

いて約2時間攪拌溶解して、固形分濃度1.2%の母液を調製する。

・BCのエチルアルコール/水分散液の調製

10 所定量の母液をとり、それにエチルアルコール、イオン交換水を加えて、0.02%~0.80%のBC分散液を調製した。

マイクロフィブリル/SAP共存分散液の調製

15 0.02%~0.8%のBC分散液50ccにSAP(三菱化学DIAWET US-45)を5g添加してBC/SAP分散液を調製した。この分散液はBC濃度が低い場合にはSAPの沈殿を生ずるが、濃度が高くなると安定化する。系の条件を合わせるために攪拌子で攪拌しつつ、系の安定を維持した。

得られたBC/SAP共存分散液の内訳は下記の通りである。

表 5

20

実験No.	エチルアルコール/水	BC濃度(%)	BC/SAP×100(%)
No.11	70/30	0.02	0.2
No.12	//	0.05	0.5
No.13	//	0.10	1.0
No.14	//	0.20	2.0
No.15	//	0.40	4.0
No.16	//	0.80	8.0
Blank	//	0	0

25

マイクロフィブリル/SAP複合シート材料の形成

上記分散液を減圧装置に連結されたブッフナー漏斗（内径 11 cm）に濾紙、基材不織布（二村化学製 TCF 403、見掛比重 0.07 g/cm³）を重ね、その基材不織布上に 20 cc の粘稠な分散液を素早く注ぎ、減圧により脱液したのち、熱風乾燥させて複合シートとした。

5 複合シート材料の性能比較

BC の濃度による複合シート材料の性能評価を、評価法によって示された方法に従って行った結果、下表のような結果が得られた。

これらの結果から、BC の添加量の上昇につれて表面強度が急激に増加することがわかった。しかしそれによってシートの剛軟度も大きくなる。

10 従って用途に応じて添加量を適切に選択する必要がある。

表 6

15

実験No.	11	12	13	14	15	16	Blank
BC/SAP比(%)	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	0
厚さ(mm)	0.60	0.60	0.55	0.56	0.58	0.57	0.55
重量(g/m ²)	126	131	128	126	135	130	135
付着SAP+BC(g/m ²)	88	93	90	88	97	92	97
見掛比重(g/cm ³)	0.22	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.28
剛軟性(mm)	85	78	68	40	25	15	85
セロテープによる180°ヒョリクテスト	2級	3級	3級	4級	5級	5級	1級

20 以下に、上表の評価項目の評価方法を示す。

厚さ(mm) : 厚み計(JIS)で測定

重さ(g) : 電子上皿天秤で110 mmφの基材と共に測定し、付着させたS

25

AP+BC(バインダー)量は基材の重量を差し引いて算出し、m²当りの量で表示した。

見掛比重(g/cm³) : 厚さ及び基材と付着させたSAP+BCの重量か

ら算出した。

剛柔性 (mm) : 110 mm × 20 mm のサンプルを、第 77 図、第 78 図に示す方法で測定した。サンプル S の一端をステンレス製のメジャー M の先端に直角に置き、自重で垂れ下った位置 (α mm) のメジャーの目盛を読み取って剛柔性とした。

5 SAP の結合安定性の評価 (セロテープによる 180° ピリングテスト)

サンプルに 15 mm 巾のニチバン製のセロテープをはり接着面を 15 mm × 10 mm とし、上から軽くフランネルで押さえて後、1 kg/cm² の荷重を 10 分間かける。除重後手でサンプルから 180° ピリングの状態ですロテープをはがし、セロテープに付着している SAP の付着状態を SAP の付着面積 (%) を測定して MF (マイクロファイバー) の結合安定度を評価した。判定の基準を第 79 図に示す。

15 複合体の吸水量、保水量の評価

上記複合体について、充分な量の生理食塩水に 30 分間浸漬後、JIS K-7223 に準じて吸水量、保水量を測定し、その値を SAP 含有量に換算したところ、下表のような結果が得られた。

表 7

20

実験No.	吸水量 (倍)	保水量 (倍)
使用 SAP	45	37
No.12	44	36
No.13	46	38
No.14	48	36

(実施例 3) 連続塗工実験

25

第 63 図に示した塗布装置を備えた、第 61 図に示す製造装置を用いて、

高吸水性複合組成物を製造した。使用材料は下記の通りである。

(1) ミクロフィブリル : S-MFC (特種製紙社製)

(2) SAP : 1M-4000 (ヘキストセラニーズ社製)

(3) 分散媒体 : アセトン/水系

5	(4) 塗工成分組成	: 成分	重量構成比
		S-MFC	0.4
		SAP	30.0
		アセトン	48.8
		水	20.8

10 (5) シート状支持体

2層構成エアスルーサーマルボンドウェブ 40 g/m^2 、目掛比重 0.06 の不織布で下記の構成を持ったものを用いた。

上層 : レーヨン (4dx45mm(70%))

/PE/PET (2dx45mm(30%)) の混合ウェブ 約 25 g/m^2

15 下層 : PE/PET (2dx45mm) の単独ウェブ 約 15 g/m^2

上記シート状支持体 13 を 1.0 m/min の速度で走行させながら、その上層表面上に上記 (4) の成分の混合分散液を巾 5 mm の間隔をおきながら約 10 mm 巾で連続塗工した。その後、ロールで圧縮して溶媒を除去した後、熱風乾燥した。

20 得られたシート状高吸水性複合体は下記のような特性を持っていた。

目付 : 195 g/m^2

SAP 量 : 150 g/m^2

剛軟度 : たて ; 20 mm

よこ ; 75 mm

25 表面強度 : 5 級 (180° ピリングテスト)

なお、得られた高吸水体の保水量を JIS K-7223 に基づいて測定した。

その結果、S A P 1 g 当たり 4 0 . 2 g の保水量を示し、B l a n k とほぼ同等な数値を示した。

(実施例 4)

5 市販の一般的な超薄型紙オムツをブランクとし、このオムツからティッシュを含む吸収体部分を取り除き、代わりに本発明の高吸水性複合体を備えた吸収体を組み込んでサンプルを作成した。

このサンプルに組み込んだ吸収体は、下記の手順で作成された。まず上記の実施例 3 で得られた複合シートを第 8 0 図に示す形状および寸法で切り取った。一方、約 90 g/cm^2 のティッシュ付きパルプマットを準備し、
10 これに家庭用アイロン用のハンドスプレーにより $2 \sim 3 \text{ g/cm}^2$ になるように水滴を吹き付け、その上に、上記の寸法に切り取った吸収体を重ね合わせ、 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ のアイロンで加圧プレスした。

同一のサンプルを 5 個用意し、各サンプルについて、吸収量、保水量およびリウエットを測定した。吸収量および保水量は、JIS K-7223 に基づいて測定した。またリウエットは、サンプルに生理食塩水 120 cc を 5 分
15 間隔で 3 回注ぎ、1 回目、2 回目、3 回目の各々について、 12.5 kg / 吸収体面積の加圧下でリウエット量を測定することにより行われた。

上記の試験結果をまとめて下表に示す。なお測定値は、5 サンプルの平均値で示す。

20

25

表 8

	測定項目	ブランク	本発明サンプル
5	吸収体構成	3.2mm 26.0g/p 11.8g/p 4.0g/p 10.2g/p	1.5mm 17.5g/p 6.1g/p 0.5g/p 10.9g/p
10	吸収体の性能	665g 420g 0.6g 0.8g 3.9g	577g 425g 0.4g 0.9g 2.2g

上の表から、本発明の高吸水性複合体を用いて構成された吸収体を組み込んだサンプルは、市販のオムツと比較して、重量が約70%、厚みは1/2以下であるにもかかわらず、吸収性能は同等もしくはそれ以上であることが分かる。

(実施例5)

1) SAPスラリーの調製

S-MFC(特種製紙(株)製、商品名「スーパーマイクロフィブリルセルローズ」)の2.15%水分散液に、必要量の水およびエタノールを添加して、MFC濃度0.86重量%の水/エタノール分散液(水/エタノール=60/40)を調製した。

この分散液に、短繊維状成分として、繊維度1.5d、繊維長2mmの低融点PET/PET複合繊維を、S-MFCと等量だけ添加し、ミキサーで分散させた後、プロペラ攪拌機で攪拌しながら、必要量のSAP(三菱化学(株)製、商品名「アクアパールUS-40」)を添加して、SAP30重量%、MFC0.6重量%、短繊維0.6重量%の3成分系スラリー

一を調製した。

2) シート状支持体の準備

第1層が1.25 d × 51 mmの細デニールのレーヨン繊維、第2層が6 d × 51 mmの太デニールのPET繊維からなる、2層構造のспанレース不織布を準備した。この不織布は、第1層の密度が高く、第2層が相対的に低密度のもので、目付30 g/m²、見掛密度0.025 g/cm³であった。

3) 複合吸収体の作製

このシート状支持体の第2層上に、前記の3成分系スラリーを、SAPの付着量が150 g/m²になるようにコーターで塗布し、ついで吸引脱液した後、直ちに180℃の加熱ローラで数秒間の熱プレスを行った。ついでこれを熱風乾燥して、複合吸収体(I)を作製した。

またこの複合吸収体(I)に、さらに150℃で熱風乾燥して複合吸収体(II)を得た。

得られた複合吸収体(I)および(II)の構造を実体顕微鏡で観察したところ、第54図に示したスケッチから分かるように、第1層111aおよびバルキーな第2層111bからなるシート状支持体の第2層111b上および間隙にSAP粒子112が堆積し、各SAP粒子112に絡みつくように、そしてその上方を傘状に覆うように短繊維状成分113が存在し、SAP粒子112および短繊維状成分113の表面にMFC114が付着した構造を有していることが確認された。

(比較例1)

実施例1において、短繊維状成分を添加しなかった以外は複合吸収体(II)の場合と同様に操作して、複合吸収体(ii)を作製した。

25 <複合吸収体の評価>

実施例1および比較例1で得られた3種の複合吸収体について、前述の

試験方法にしたがって湿潤時の膨潤SAPの保持性、および吸液拡散性の試験を行い、その結果をまとめて下記の表に示す。

表 9

複 合 吸収体	膨潤SAPの保持性			吸液拡散性	
	静 置 保持性	静 置 脱落性	垂直吊下 保 持 性	吸収時間 (秒)	拡散終了 時間 (秒)
(I)	◎	◎～○	◎～○	3～4	40～50
(II)	◎	◎	◎	3～5	50～60
(ii)	△	△～×	△～×	3～4	40～50

上記の試験結果から、下記のような評価を下すことができる。

① 膨潤SAPの保持性

易熱溶融成分を含む複合短繊維を配合した複合吸収体 (I) は、良好な膨潤SAP保持性を示した。

さらに、熱処理を十分に行った複合吸収体 (II) は、特に厳しい垂直吊下保持性テストにおいても優れた保持性を示した。

しかし、短繊維状成分を配合しなかった比較例1の複合吸収体 (ii) は、実施例1の複合吸収体 (I) および (II) に比較してかなり劣る結果となった。

これは、易熱溶融成分を含む短繊維を配合し、さらに熱処理を行うことにより、短繊維同士、および短繊維とシート状支持体の立体構造繊維との接点で融着が生じ、立体的なネット構造が形成され、このネット構造により湿潤SAPが抱き込まれた結果であると推測される。

② 吸液拡散性

易熱溶融性の短繊維の配合と熱処理による繊維の熱融着による、液体の吸収および拡散速度への影響が懸念されたが、吸収時間にはほとんど変化

はなく、拡散終了時間で若干の影響が見られたが、実用上は全く問題のないレベルである。

(実施例 6)

1) SAPスラリーの調製

- 5 MFCとして、BC（味の素（株）製、商品名「バクテリアセルロース」）の 0.5%水分散液に、必要量の水およびエタノールを添加して、MFC 濃度 0.21 重量%の水／エタノール分散液（水／エタノール = 60 / 40）を調製した。

- 10 この分散液に、短繊維状成分として、繊維度 0.1 ~ 3 d、繊維長 0.3 ~ 5 mm の分布をもつ PE パルプ（三井化学（株）製、商品名「SWP-E400」）を、MFC に対する比率（P / Q 比）が 7 水準になるように添加し、ミキサーで均一に分散させて、配合比の異なる 7 種類の分散液を調製した。

- 15 さらに、上記の配合比の異なる 7 種の BC / SWP 分散液をプロペラ攪拌機で攪拌しながら、必要量の SAP（三菱化学（株）製、商品名「アクアパール US-40」）を添加して、7 種の 3 成分系スラリーを調製した。各 3 成分系スラリーとも、SAP 濃度は 15%、SAP に対する BC の比率は SAP の 1% に相当する 0.15% とした。各 3 成分系スラリーの構成成分の濃度および SWP の分散状態をまとめて表 2 に示す。

20

25

表 10

BC濃度(P)	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
SWP濃度(Q)	0.015%	0.03%	0.05%	0.15%	0.45%	0.75%	1.50%
P/Q比	10/1	5/1	3/1	1/1	1/3	1/5	1/10
SWPの 分散状態	SWPは 安定に分散	SWPは 安定に分散	SWPは 安定に分散	SWPは 安定に分散	SWPの濃度 は高くなる が凝集は見 られない	SWPの凝集 は見られる がスラリー として使用 できる	SWPが豆腐 状に凝集し てスラリー として使用 不能

このP/Q比が10/1~1/3 (SWP濃度0.45%)までは、分散状態は安定で凝集は見られず、1/5 (SWP濃度0.75%)を超えると、ややクラウディとなって凝集が見られるようになるが、スラリーとして使用するのに支障はない。ただし、P/Q比が1/10付近になると、

5 SWPが凝集してスラリーの調製が困難となってくる。したがって分散安定性の面から、1/5前後が実用上の上限であると推測される。

2) シート状支持体の準備

1. 5d×40mmのレーヨン繊維と2d×51mmのPE/PET複合繊維との50/50混合カードウェブからなる第1層と、3d×51m

10 mのPE/PET複合繊維のみからなる第2層とを重ね合わせ、ホットエアーでボンディングした、2層構造のエアスルーサーマルボンド不織布を準備した。この不織布の目付は30g/m²、見掛密度は0.02g/cm³である。

3) 複合吸収体の作製

15 このシート状支持体の第2層上に、前記の7種のうち、P/Q比が1/10で分散液が調製できないものを除いたの6種の3成分系スラリーを、それぞれSAPの付着量が150g/m²になるようにコーターで塗布し、ついで吸引脱液した後、直ちに180℃の加熱ローラで数秒間の熱プレスを行なった。ついでこれを熱風乾燥して、6種の複合吸収体(III)~(VII

20 I)を作製した。

<複合吸収体の評価>

上記の6種の複合吸収体について、前述の試験方法にしたがって湿潤時の膨潤SAPの保持性、および吸液拡散性の試験を行い、その結果をまとめて下記の表に示す。

表 1 1

複 合 吸収体	P/Q 比	膨潤 S A P の保持性			吸液拡散性	
		静 置 保持性	静 置 脱落性	垂直吊下 保 持 性	吸収時間 (秒)	拡散終了 時間(秒)
(III)	10/1	○	○	○	3 ~ 5	50 ~ 60
(IV)	5/1	◎	○	○	5 ~ 7	50 ~ 60
(V)	3/1	◎	○	○	6 ~ 8	60 ~ 80
(VI)	1/1	◎	◎	◎	8 ~ 10	80 ~ 100
(VII)	1/3	◎	◎	◎	20 ~ 30	150 ~ 200
(VIII)	1/5	◎	◎	◎	30 ~ 50	240 ~ 300

上記の試験結果から、下記のような評価を下すことができる。

① 膨潤 S A P の保持性

SWP含有量の少ない複合吸収体 ($P/Q = 10/1$) では、膨潤した S A P の保持性能の改善は顕著でないが、SWPの含有量が増加するにしたがって向上し、 $P/Q = 3/1$ 前後でほぼ一定に達し、 $P/Q = 1/1$ を超えるときわめて良好な湿潤 S A P 保持性が得られた。SWPの効果を期待するには、 $P/Q = 5/1$ 付近に実用上の下限があると推定される。

② 吸液拡散性

複合吸収体が液体を吸収する速度、および複合吸収体内で液体が拡散する速度は、配合される短繊維状成分の濃度、および P/Q 比による影響を受ける。たとえば $P/Q = 10/1 \sim 1/1$ の範囲の複合吸収体 (III) ~ (VI) では顕著な差は認められず良好であるが、 $P/Q = 1/3$ 以上の複合吸収体 (VII) および (VIII) では、S A P 保持性が向上する反面、液体吸収、拡散性能が低下する傾向が見られた。

(実施例 7)

1) SAPスラリーの調製

S-MFC (特種製紙 (株) 製、商品名「スーパーマイクロフィブリルセルローズ」) の 2.15% 水分散液に、必要量の水およびプロピレングリコールを添加して、MFC 濃度 0.86 重量% の水/プロピレングリコール (PG) 分散液 (PG/水 = 70/30) を調製した。

この分散液に、必要量の SAP (三菱化学 (株) 製、商品名「アクアパール US-40」) を添加して、SAP 30 重量%、MFC 0.6 重量% の 2 成分系スラリーを調製した。

2) シート状支持体の準備

1.5 d × 51 mm の PE/PE T 複合繊維のカードウェブからなる第 1 層と、3 d × 51 mm の PE/PE T 複合繊維からなる第 2 層とを重ね合わせ、ホットエアーでボンディングした、2 層構造のエアスルーサーマルボンド不織布を準備した。この不織布の目付は 30 g/m²、見掛密度は 0.03 g/cm³ である。

3) 複合吸収体の作製

このシート状支持体を、第 2 層が上になるようにプラスチックネット上に載せ、これを連続的に走行させながら、SAP 付着量が 200 g/m² になるように、前記の 2 成分系スラリーをロールコーターで全面に塗布し、直ちに吸引脱液した。ついでこのスラリー層上に、木材パルプの 0.5% 水分散液を、SAP に対して 2% (4 g/m²) となるように、フローコータから薄層流として注いだ。その後、SAP が膨潤しないように直ちに吸引脱液し、表面温度が 150 °C の加熱ローラで数秒間の熱プレスを行った。ついでこれを 140 °C で熱風乾燥して、複合吸収体を作製した。

< 複合吸収体の評価 >

この複合吸収体は、膨潤 SAP が基材から脱落、剥離することのない、優れた膨潤 SAP 保持性を示した。また親水性の木材パルプがシート状支

持体の表面をコーティングしているために、液体吸収性はきわめて良好であり、液体拡散性も実用上問題のないレベルであった。この複合吸収体を子供用オムツの吸収体として使用するときには、第1層とトップシートとを結合して用いることにより、第1層がアクイジション（一次的貯留）層として働き、新たにアクイジション用の不織布層を付け加える必要がないことが分かった。

（実施例8）

目付 40 g/m^2 の湿式不織布（二村化学工業（株）製、商品名「TCF 404」）の表面をブラシで起毛処理し、その見掛密度を 0.04 g/cm^3 とした。

このシート状支持体の起毛面に、粒子状SAP（三菱化学製、商品名「US-40」）を 120 g/m^2 になるようにメッシュを振動させながら散布した。別に、S-MFCおよび熱水易溶性PVA短繊維（ $1.5 \text{ d} \times 2 \text{ mm}$ ）を、各々の濃度が0.5%になるように水に分散させて混合水分散液を調製した。

この混合水分散液を、上記のシート状支持体の起毛面に、S-MFCおよびPVA短繊維がそれぞれSAPに対して1%（各 1.5 g/m^2 ）になるようにフローコーターで塗布し、直ちに分散液を吸引除去し、ついで 200°C の熱ローラーで熱プレスし、 100°C の熱風で乾燥して複合吸収体を作製した。

得られた複合吸収体からの湿潤SAPの剥離、脱落は僅かであり、実用レベルの保持性を有していた。また液体吸収性および拡散性はきわめて良好であった。これは、シート状支持体および短繊維状成分がともに親水性であることによると推測される。

（実施例9）

1) 3成分系分散液の調製

1. 4 d × 3 mmのリヨセル（商品名、コートルズ社製）を、エタノール／水：60／40の分散媒体中に添加分散させて0.5%分散液を調製した。この分散液をミキサーで30分間攪拌処理してリヨセルをフィブリル化した後、この分散液にさらにMFCを0.5%になるように添加分散させ、ミキサーで5分間処理して、MFC／リヨセルの2成分から分散液を調製した。

この2成分系分散液をゆるやかに攪拌しつつ、50メッシュのフレーク状SAP（ヘキストセラニーズ製、商品名「IM-4000」）を25%濃度になるように添加して、SAP／MFC／リヨセルの3成分からなる分散スラリーを調製した。

2) シート状支持体の準備

レーヨン繊維（1.5 d × 35 mm）50%、PE／PET複合繊維（3 d × 41 mm）50%から構成された、目付15 g/m²の混合カードウェブを用意し、このカードウェブを目付15 g/m²のPPスパンボンド不織布上に重ねて、ウォータージェット交絡処理を施して複層不織布とし、これをシート状支持体とした。

3) 複合吸収体の製造

第81図に示すようなパターンで、シート状支持体821のレーヨン／複合繊維面に、スラリーポンプに直結された複数のチューブ状吐出口から、上記3成分系スラリー822を吐出し、減圧脱液、熱プレス固定、乾燥の各工程を経て、複合吸収体を得た。

得られた複合吸収体の目付は、全体のSAP換算で約130 g/m²、ライン状に形成された部分はSAPに換算すると約200～250 g/m²であった。

4) 子供用オムツ用吸収体への適用

使用者の肌に接するトップシートとして、第82図（a）に示すように、

1 8 g/m²のPE/PET複合繊維 1.5 d×41 mmを主成分とする乾式カードウェブ不織布 831を用意する。この不織布 831に、ポリウレタンフィラメント 832（東レデュボン（株）製、商品名「ライクラ」）を、第82図（b）に示すように間隔をあけて列状にホットメルトにより接合してトップシートを形成した。この弾性体つきトップシートと、本実施例で得られた第82図（b）に示す複合吸収体 833とを、吸収体の存在しない部分で熱融着により結合させ、第82図（c）のような構造をもつ、トップシートと複合吸収体との結合体を得た。

この結合体を、その複合吸収体側で、第82図（d）のようにPEフィルムと不織布とを接合した防漏体 834で被覆して、巾200 mm、長さ400 mmの大きさの子供用オムツ用の吸収体を得た。この吸収体を生理食塩水に浸漬し、ついでネットで脱水して、全吸収量を測定したところ、60.0 ccであった。100 ccの初期浸透速度は20秒、リウエットは0.5 gであって、吸収体としてきわめて優れた性能であることが実証された。

5) 女性用失禁パッドへの応用

第83図において、第83図（a）に示すような円形シート状支持体 841上に上記組成のスラリー 842を、直径120 mm、中心孔の直径50 mmのドーナツ状に塗布し、乾燥後、さらに表面に疎水性のPEスパンボンド 843で被覆して複合吸収体を作製した。

この複合吸収体を、第83図（c）に示すように扇形に折りたたみ、さらに先端部を開孔PE不織布 44で覆って、第83図（d）に示す構造の失禁パッドを作製した。この開孔PE不織布 844が設けられている部分には吸収体は存在せず、薄いシート状で膣に一部挿入して身体に固定させる部分である。

この失禁パッドの保水量は50 ccであり、軽度失禁症状を有する患者

の着用テストでは、下着を汚すような漏れは認められず、安定に使用できた。

(実施例 10)

<スラリーの調製>

- 5 エタノール 60 部、水 40 部からなる分散媒体になるように、S-MFC の 3 重量%水分散母液を加えて、S-MFC 0.6 重量%の分散液を調製した。この中へ 30 重量%相当の SAP (三菱化学製、商品名「US-40」、平均粒子径約 $200\ \mu\text{m}$) を、プロペラ付攪拌機で攪拌しながら添加してスラリーとした。 <スラリーのシート状支持体上へのパターン
- 10 状の成形>

- 第 76 図に示すスラリー塗布装置 (第 66 図にスラリー吐出部分を拡大して示した) を用い、シート状支持体として使用された $40\ \text{g}/\text{m}^2$ の TCF (セルロース系不織布) の上面に、SAP の平均的な付着量として $125\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように、多列に並べたチューブポンプを利用してスラリー
- 15 をシート状支持体上にパターン状に成形した。チューブポンプのストロークによって生ずる脈動により、断続的で中心部のスラリーが厚くなっている長円形状のパターンを持つシートが成形された。

<パターン状に成形されたスラリーのシート状支持体への結合>

- シート状支持体にスラリーをパターン成形したシートは、第 76 図に示
- 20 すような 160°C の熱プレスロールとサクションロールで熱プレスされると同時に、余剰の分散媒体の吸引除去が行われる。その後、熱ロールに約 5 秒間接触させて表面を脱液し、塗布したスラリーをシート状支持体へ安定に結合させた。その後、熱ロールから剥離して風乾し、シート吸収体とした。その際、スラリーのシート状支持体からの部分剥離による熱ロール
- 25 への付着は見られなかった。比較のために熱プレスロールを加熱せずに室温でシートを通したところ、シート状支持体上にパターン成形されたスラ

リーが大部分剥離してロール表面に付着してきた。この事からも、熱プレスによるSAPのシート状支持体への結合効果が確認できた。

熱プレス後、乾燥されたシートは第55図のようなパターン分布を示し、そのシート状支持体との結合状態は、第56図の一部断面図のようになり、
5 塗布したSAPは、薄い部分では1層、厚い部分ではほぼ3層、中間部分ではほぼ2層の構成であった。これら厚みの違った層が、シート状吸収体に所望の均等でないが連続的な濃度分布を与えることになる。

<パターン成形されたシートの特性>

このシート状吸収体のSAP付着パターンの濃い部分と淡い部分および
10 中間部分のサンプル片を採取し、断面をルーペで観察してSAPの重なり（層数）を確認し、吸液特性として吸収液量と吸液速度で評価した。

①吸収液量：0.9%NaCl水溶液（生理食塩水）を用いてJIS K
- 7223の吸水量試験方法に準じた。

②吸液速度：約5mm×10mmのサンプル片複数を大容量の0.9%
15 NaCl水溶液中に浸漬し、肉眼観察でサンプル中のSAPがほぼ完全に膨潤するまでの時間（秒）を測定した。

吸収液量については、濃い部分から淡い部分までを含めた10cm×10cmのサイズでシート状吸収体からサンプルを採取し、シート全体としての平均的な値として全吸収量で6.0kg/m²の結果を得た。吸収過程
20 を観察すると、まず淡い部分が吸収し、段々と中間領域、濃い領域へと進行していくのが分かった。分離した各部位における吸液速度の違いを下表に示した。

表 1 2

サンプルの部位	淡い部分 (SAP 1 層)	中間部分 (SAP 2 層)	濃い部分 (SAP 3 層)
吸液速度 (秒)	10-15	30-60	90-180

5 上記の結果から、得られたシート状吸収体は柔軟で、吸液速度の異なる高吸収領域分布をもつ特有の性能を有することが分かる。

(実施例 1 1)

<粒子径の異なる S A P からスラリーの調製>

10 平均粒径が 2 0 0 μ m および 8 0 0 μ m の S A P を準備した。2 0 0 μ m のものは実施例 1 0 で使用した三菱化学製「U S 4 0」をブランクにして、8 0 0 μ m のものはより表面架橋度を大きくした造粒品を使用した。

下表は、S A P 1 g に対して 2 0 c c の生理食塩水の吸水時間を測定したもので、これらの S A P の吸液速度 (実施例 1 0 参照) は、粒子径が大きくなると内部まで水の浸透に時間がかかり、膨潤が遅くなっている。

15

表 1 3

S A P の平均粒径 (μ m)	2 0 0	8 0 0
吸液速度 (秒)	10-15	60-150

20 このような性質を持った S A P をそれぞれ実施例 1 0 と同様の方法で、2 種類の 3 0 重量%のスラリーを調製した。

<スラリーのシート状支持体への塗布>

25 粒径の異なった S A P を含有する 2 種類のスラリーが供給できるように、第 3 3 図に示すスラリーの塗布装置に 2 本のヘッダーを設置し、それぞれのポンプへ交互に異なるスラリーが供給できるように改造した装置を使用した。

この装置でシート状支持体のTCF上に、SAPの平均的な付着量がそれぞれ125 g/m²となるように、実施例10と同様の条件でパターン状にスラリーを付着させたシート状吸収体を得た。前記したように、このパターンでは、1列毎に交互にSAP粒子径の異なるスラリーが塗布されているものが得られる。同じ濃度のSAPが塗布されているが、粒径の違いにより、粒径の大きい方のパターンが相対的に厚くなっている。

得られた異なったSAPを保有しているシートを10 cm×10 cmの大きさに切り取り、シャーレに入れ、60 ccの生理食塩水を20 cc毎5分間隔で3回に分けて添加し、吸収状態を観察した結果を下表に示す。

細かい粒子からまず膨潤し、次いで大きな粒子が膨潤していく過程がわかった。

表 1 4

液体供給	小粒径SAPから構成されている吸収層のパターン	大粒径SAPから構成されている吸収層のパターン
第1回 20cc	急速に膨潤状態に移行した	表面は少し吸収状態を示したがほとんどドライの状態であった
第2回 20cc	膨潤は飽和状態に達した	全体的に膨潤を開始したが、まだ十分吸収余力のある状態であった
第3回 20cc	過剰な水がシート支持体を伝わって大粒径のパターンの方に移行した	全体的に膨潤して飽和状態に近くなった

(実施例12)

<第一分散液の用意>

木材パルプ(ウエアハウザー製、N材KP)とSAP(ヘキストセラニーズ社製、商品名「IM-4500」)に、少量の抄紙粘剤(PEO)を添加して、パルプ/SAP=4部/6部を含有する、EtOH/水=50

／50系分散液を用意した。調製したスラリー濃度は約2%であった。

＜第一分散液からのシート状吸収体の成形＞

上記スラリー状分散液を、60メッシュのプラスチックメッシュ上に配置した親水化処理したPE／PET不織布（ユニチカ製、商品名「エルベス」） 20 g/m^2 に注いで湿式成形し、吸収体マットを得た。この吸収マットをプレス後乾燥したところ、パルプ／SAP＝4／6からなる 100 g/m^2 の吸収層を持ったシート状吸収体を得られた。

＜第二分散液の調製＞

実施例10と同様にして調製したEtOH／水＝6／4系分散媒体に、SAP30%、MFC0.6%を含有するスラリーを用意した。

＜第二分散液からのシート状吸収体の成形＞

上記パルプ／SAPの均一層を持つ第一分散液からのシート状吸収体の上に、第二分散液を内径3mmのシリコンゴムチューブをセットした実験用チューブポンプ（商品名「MASTER FLEX」）を用いて、5mm間隔をおいて海島パターン状にスラリーを供給し、乾燥する前に 130°C に加熱したテフロンコーティングされた家庭用アイロンを用いて熱プレスして乾燥させた。第二分散液から形成された層は、厚薄はあるが平均的に約 120 g/m^2 のSAPを含んでいた。

＜海島状の高吸収領域を持ったシート状吸収体とその性状＞

得られたシート状吸収体は、第一分散液から由来するほぼ均一な吸収層（SAP約 60 g/m^2 ）に、第二分散液から由来する吸収層（SAP約 120 g/m^2 ）が、第16図に一部尾がついたようなパターンで分布する形状を持ち、厚薄の2層構造を持ったシート状吸収体を得られた。

上記のシート状吸収体から $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ を切取り、シャーレに配置し、0.9%食塩水を注いで、多回吸収性テストを行った。吸収テストは 15 cc ずつ5分間の間隔をおいて、4回に分けて行った。その結果を

下表に示す。

表 15

添加水量	吸 収 状 態	観 察 結 果
5 第 1 回 15cc	薄い第 1 層のみで吸収した	第 1 層全体に拡散、第 2 層は乾いた状態であった
第 2 回 15cc	第 1 層から一部、厚い第 2 層に移動した	第 1 層全体は濡れた状態になったが第 2 層は一部濡れた状態に留まった
第 3 回 15cc	第 2 層が全体に膨潤開始した	第 1 層と第 2 層の境目はまだ明確であった
10 第 4 回 15cc	第 1 層も第 2 層も全体的に膨潤した	第 2 層の部分が大きく膨らみ、畝状を呈した

(実施例 13)

< S A P スラリーの調製 >

実施例 10 と同様の方法で S A P と M F C とからなるスラリーを調製した。

15 < 液体透過性シート状支持体の用意 >

本州キノクロス製の S A P 含有エアレイドパルプシート（商品名「B - S A P」）で目付 85 g / m² のものを用意した。この中には 20 g / m² の S A P がブレンドされていた。

20 < スラリーの吐出、パターン成形 >

スラリーポンプから上記スラリーを第 68 図のような開裂状の吐出口を持つノズルから、上記の移動するシート状支持体上に、多列の帯状の不定形の縁部を持つパターンで吐出し、表面温度 140℃ の熱ロールで加圧プレスし、風乾後、シート状吸収体とした。このシートのパターンは、第 17 図の模式図に近いパターンで吸収層が分布していた。

25 (実施例 14)

マイクロフィブリル状微細繊維（ダイセル工業製、商品名「セリッシュK Y 1 0 0 G」）ゲルを、MeOH／水＝70／30の分散媒体中に分散させて、濃度0.6%の分散液を用意した。この分散液1リットル中に、SAP（三菱化学製、商品名「US40」）400gを加えて攪拌し、マイクロフィブリル状微細繊維とSAPとの共分散スラリーを調製した。

この共分散スラリーを、30g/m²のセルローズ製不織布（二村化学製、商品名「TCF#403」）の一方の表面全体に塗布し、脱液後、乾燥し、シート状吸収体を得た。このシート状吸収体の厚さは約0.6mm、SAP含有量は150g/m²であった。

10 このシート状吸収体を、350mm×250mmの大きさに裁断し、ついで第84図に示すように、両縁から75mmの位置で、SAPが塗布された面を内側にして折り曲げて吸収体とし、これを第85図に示すように、折り曲げられた両縁部で、接着剤901を介して、液体不透過性のシート902に連結してチューブ状吸収体900とした。こうして得られたチューブ状吸収体900の厚さは、液体不透過性シート902を含めて約1.3mmであった。

このチューブ状吸収体のシート吸収体側に、生理食塩水を200ccづつ2回、合計400ccを注ぐことによって膨潤試験を行った。その結果、最初の200ccを注いでから2分後に約6mmの厚さの楕円形横断面をもつチューブ状に膨張し、2回目の200ccを注いでから2分後にはその厚さが約12mmに増大した。

（実施例15）

PP／PEバイコンポーネントスパンボンド不織布にバルブを高圧ジェット水流で交絡させて得た不織布（王子製紙製、商品名「テクセル」）を用意する。

一方、市販のバイオセルローズゲルをEtOH／水＝60／40の分散

媒体中に分散させて、濃度 0.3% の分散液を用意した。この分散液 1 リットル中に、SAP (三菱化学製、商品名「US40」) 400 g を加えて攪拌し、マイクロフィブリル状微細繊維と SAP との共分散スラリーを調製した。

- 5 この共分散スラリーを、上記不織布の一方の表面に、5 mm の間隔で幅 7 mm の複数の帯状にラインコーティングし、脱液後、乾燥し、シート状吸収体を得た。このシート状吸収体の厚さは約 0.8 mm、SAP 含有量は 125 g/m^2 であった。

- 10 このシート状吸収体を、 $350 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさに裁断し、ついで SAP が担持された面を内側にして、第 86 図に示すように、扁平な筒状になるように折り曲げ、両縁部の重ね合わせ部分で、接着剤 903 を介して連結してチューブ状吸収体 900 とした。こうして得られたチューブ状吸収体の厚さは約 2 mm であった。

- 15 このチューブ状吸収体に、生理食塩水を 200 cc ずつ 2 回、合計 400 cc を注ぐことによって膨潤試験を行った。その結果、最初の 200 cc を注いでから 2 分後に約 10 mm の厚さの楕円形横断面をもつチューブ状に膨張し、2 回目の 200 cc を注いでから 2 分後にはその厚さが約 20 mm に増大した。

(実施例 16)

- 20 18 g/m^2 の PP スパンボンド不織布と、PET ステープル繊維 ($3 \text{ d} \times 51 \text{ mm}$) 60% およびレーヨンステープル ($1.5 \text{ d} \times 35 \text{ mm}$) 40% からなるカード法による 30 g/m^2 の混合繊維ウェブとを用意する。上記のスパンボンド不織布上に、上記のカードウェブを載せて、高圧水流処理を施し、第 37 図に示した構造の複合構造不織布を調製した。

- 25 この複合構造不織布に、実施例 14 で用いたマイクロフィブリル状微細繊維と SAP との共分散スラリーを塗布し、脱液後に乾燥して、一方の表面

のみに 150 g/m^2 の密度で粒状 SAP を担持する、スパンボンド不織布と、カードウェブと、マイクロフィブリル状微細繊維で固定された SAP 層の 3 層からなる、厚さ約 2 mm のシート状吸収体を得た。

- このシート状吸収体を、幅 350 m の帯状に裁断し、その長さ方向の両縁部が互いに約 30 mm の間隔で向き合うように、チューブ状に成形した。

別に、使い捨てオムツ（花王製、商品名「スーパーメリーズ L サイズ」）から内側シートおよび吸収体コアを取り除き、第 38 図に示したように、この部分に露出した外側シートに前記のチューブ状吸収体を、両縁部で接着剤を介して液体不透過性シートに連結した。

- 10 得られたオムツについて、この分野で一般的な方法で吸収性テストを行い、下記のような結果を得た。

・リウエット量（3 分間隔）

1 回目（ 100 cc ）： 0.5 g

2 回目（ 100 cc ）： 0.8 g

15 3 回目（ 100 cc ）： 2.0 g

・全吸収量（生理食塩水）： 680 cc

・保持量： 480 cc

（実施例 17）

- 20 目付 20 g/m^2 の PE/PET のバイコンポーネント不織布（ユニチカ製、商品名「エルベス」）に、第 57 図に示した方法で延伸、熱セット加工を施して、易伸展性不織布を調製した。この不織布は、下記のような特性を有していた。

目付	31.2 g/m^2
厚み	0.24 mm
25 密度	0.132 g/cm^3
破断伸度	$35\% \text{ (MD)} / 370\% \text{ (CD)}$

CD方向100%伸長モジュラス 83 g/5 cm

- 5 上記の易伸展性不織布に、実施例14と同様な方法で、マイクロフィブリル状微細繊維とSAPとの共分散スラリーを塗布し、加熱加圧後、脱液、乾燥して、一方の表面のみに、180 g/m²の密度で粒状SAPを担持させてシート状吸収体を得た。このシート状吸収体を、SAPが担持されている面を内側にして筒状に曲げて両縁部を突き合わせ、その衝合部分で、をの外側に配置した熱接合テープにより接合して、横断面がほぼ円形な状態での外径が約30 mmのチューブ状吸収体を作成した。

- 10 得られたチューブ状吸収体をプラスチック性バットに入れ、その上からイオン交換水を、チューブ状吸収体が吸収しなくなるまで注ぎ、10分間放置した。その結果、チューブ状吸収体の外径は66 mmに増大していたが、不織布の外側へのSAPのリークは観察されなかった。

(実施例18)

- 15 縦方向の線條体がポリエチレン樹脂のモノフィラメント、横方向の線條体がSEBS樹脂からなるモノフィラメントを使用し、これらを直交させてその交点で結合した、目付60 g/m²の市販のネットをシート状支持体として用意した。

別に、下記A、Bの2種類の繊維からなる目付25 g/m²の平行ウェブをカード法により作成した。

- 20 A：芯がポリプロピレン、鞘がエチレン/プロピレンのランダム共重合体の

複合繊維。繊維度2 d、繊維長51 mm。

B：商品名「リヨセル」、コートルズ社製。繊維度1.5 d、繊維長35 mm。

- 25 上記の伸縮性ネットの一方の面に平行ウェブAを、他方の面に平行ウェブBをそれぞれ積層し、孔径0.13 mmのオリフィスが0.6

- mm間隔で穿設されたノズルから 50 kg/m^2 の圧力で水流を積層体の上面および下面からそれぞれ1回ずつ噴射して一体化した。さらに、孔径 0.13 mm のオリフィスが 5 mm 間隔で1列に穿設されたノズルから水圧 80 kg/cm^2 の水流を上方から噴射し、ついで脱水、乾燥して、互いに平行な筋状の結合部が縦方向に形成された、第59図、第60図に示すような構造の易伸展性不織布を製造した。

この不織布の特性は下記のとおりであった。

	目付	110 g/m^2
	厚み	1.22 mm
10	横方向引張り強力	1.5 kg/5 cm
	横方向破断伸度	270%
	伸長モジュラス	
	50%	150 g/5 cm
	100%	200 g/5 cm
15	150%	320 g/5 cm

(注) 上記の諸特性は、下記の条件で測定された。

- 引張り強力：不織布の横方向を長さ方向とする幅 5 cm 、長さ 15 cm のサンプルを、つかみ間隔 10 cm で把持し、定速伸長型引張試験機を用いて 30 cm/分 の速度で伸長し、切断時の荷重値を引張り強力とした。

- 伸長モジュラス：不織布の横方向を長さ方向とする幅 5 cm 、長さ 15 cm のサンプルを、つかみ間隔 10 cm で把持し、定速伸長型引張試験機を用いて 30 cm/分 の速度で 150% 伸長させたときのストレス-ストレイン曲線 (S-Sカーブ) から、 50% 、 100% 、 150% 伸長時の応力を読取り、これらをそれぞれ伸長モジュラスとした。

厚み：厚み測定器（商品名「THICKNESS GAUGE」、株式会社大栄科学精機製作所）を用い、 1 cm^2 あたり 3 g の荷重を加えた状態で測定した。

上記の易伸展性不織布のリヨセル面に、実施例14と同様な方法で、ミ
5 クロフィブリル状微細繊維とSAPとの共分散スラリーを塗布し、脱液、乾燥して、一方の表面のみに、 125 g/m^2 の密度で粒状SAPを担持させてシート状吸収体を得た。このシート状吸収体のSAPが担持されている面に、さらに目付 150 g/m^2 の木材パルプ粉碎層を重ね、この面を内側にして筒状に曲げて、両縁部が 30 mm の間隔で対向するように向き合
10 わせ、この両縁部を、別に用意されたポリエチレンの外側シートにホットメルト型接着剤で接合し、これによって外側シートに一体に結合されたチューブ状吸収体を得た。このチューブ状吸収体の厚みは約 4 mm であった。

得られたチューブ状吸収体をプラスチック性バットに入れ、その上からイオン交換水を、チューブ状吸収体が吸収しなくなるまで注ぎ、 10 分間
15 放置した。その結果、チューブ状吸収体の厚みは 30 mm に増大していたが、不織布の外側へのSAPのリークは観察されなかった。

（実施例19）

<凹凸部を持った液体不透過性シート材料の用意>

全面にテーパー状の、第39図のような開孔を持つ約 $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリエ
20 チレンフィルム（トレドガー社製、商品名「VISPORE X-6170」）を用意した。

<吸水性材料のスラリーの用意>

別に、MFCゲル（大セル化学工業製、商品名「セリッシュ KY-100G」）をエタノール／水＝ $70/30$ の分散媒体に分散させて、MFCの 0.5
25 %分散液を1リットル調製した。この分散液中に、平均粒径 0.3 mm の粒子状SAP（三菱化学製、商品名「US40」） 200 g を加えて、SAP

とMFCの共分散スラリーを用意した。

<シート状吸収体の調製>

上記開孔ポリエチレンフィルムを、開孔の大きい側の表面を上にして、
サクシオンゾーンを備えた80 meshのプラスチックベルトからなるベ
ルトコンベア上に供給して搬送しながら、開孔ポリエチレンシート上に、
SAP/MFCの共分散スラリーを塗布した。

サクシオンゾーンにおいて、開孔ポリエチレンシート上のSAP/MFC
の共分散スラリーから開孔部を通して脱液し、開孔部内にスラリー固形
物を充填させた。ついで、この固形物に80℃の温風を吹き付けて乾燥さ
せた。

得られたシート状吸収体の開孔部分は、顕微鏡で観察すると、第40図
に示したような構造を有していた。

<通気性の評価>

得られたシート状吸収体について、通気性のテストをJIS P811
7のガーレ式テストにもとづいて行い、透気度(sec/100cc) =
100の結果が得られた。

<耐水性の測定>

シート状吸収体の下に、10層の市販ティシュペーパーを敷き、高吸水
性材料で充填された開孔部を覆うようにして20 mm径のガラスチューブ
を利用して生理食塩水からなる水柱をたて、耐水圧を測定した。高吸水性
材料で充填された部分において、SAPは膨潤による盛り上がり認めら
れたが、800 mmH²Oまで水柱を高めても、液が漏れることはなく、テ
ィッシュも濡れることがなかった。

(実施例20)

<液体不透過性シート材料となる基材の用意>

LLDPE製のマッティング加工した厚さ25 μmのポリエチレンシー

トの表面に、ホットメルト型接着剤をスプレー塗布し、この塗布面に、P
P繊維ステープル（1.5 d × 35 mm）から構成された30 g/m²の横
伸展性の大きいспанレース不織布を重ね、加熱下で加圧することにより
張り合わせて、第42図Aに示す構造の、不織布とフィルムの複合体を用
意した。

この複合体を、第42図に示す工程にしたがって処理した。まず、10
0℃の表面温度を有するステンレス製のグリッドロール（山のピッチ10
mm、頂上の幅0.5 mm、深さ2 mm）上を通過させ、フィルムにライ
ン状に溝部を生じさせたのち（第42図のステップB）、よこ方向に1.
5倍に抔巾して、フィルム部分と不織布が帯状に露出する不織布・フィル
ム複合体を得た（第42図のステップC）。

<吸水性材料のスラリーの用意>

BCゲル（味の素製、商品名「バイオセルローズ」の5%水分散液）に、
エタノール、水を加えてエタノール/水=60/40の0.4%分散液を
15 1リットル調製し、その中に、平均粒径0.3 mmの粒子状SAP（三菱
化学製、商品名「US40」）300 gを加えて、SAPとBCの共分散
スラリーを用意した。

<シート状吸収体の調製>

不織布・フィルム複合体の不織布部分（約5 mm）をカバーするように、
20 前記の共分散スラリーを厚さ200 g/m²、幅約10 mmでコーティング
した（第42図のステップD）。

<凹凸状の吸水性構造物の調製>

上記シート状吸収体を、溝付ガイドにより波板状に成形して、親水処理
化PE/PE Tспанボンド20 g/m²（ユニチカ社製、商品名「エルベ
ス」）と張り合わせて、トップシート付吸収体とした（第42図のステッ
プE）。

<通気性の評価>

上記シート状吸収体について、J I S P 8 1 1 7 のガーレ式による透気度テストを行ったところ、透気度 (sec/100cc) は 80 であり、良好な透気性を示した。

5 <吸水体製品としての着用テスト>

上記凹凸状のシート状吸収体に、ギャザーと結束テープをつけて幼児用オムツを 10 枚を試作し、着用テストを行ったところ、サイド部からの漏れは 2 枚発生したが、バックサイドからの漏れは 1 枚も発生しなかった。

(実施例 21)

10 <防水性の凹凸材料の用意>

P P のメルトブローン (5 g/m^2) と P P スパンボンド (13 g/m^2) の組合せからなるメルトブローン、スパンボンド (M S) 複合不織布 (18 g/m^2) を用意した。一方、L L D P E を主成分とする厚さ $30 \mu\text{m}$ の P E フィルムに直径 2 mm の開孔を施した孔あきフィルムを用意した。この孔あきフィルムのスパンボンド面に微量のホットメルト型接着剤をスプレーし、この面に M S 不織布を貼合して、第 43 図に示す複合体シートを得た。

この複合体シートの耐水圧を実施例 19 と同じ条件で水柱テストし、約 $200 \text{ mmH}^2\text{O}$ の値を得た。

20 <吸水体スラリーの用意>

実施例 19 と同じ条件で吸収体のスラリーを用意した。

<吸水構造体の調製>

上記 M S 不織布と開孔フィルムとの複合体を、実施例 19 と同様、サクシヨンゾーンを備えたベルトコンベア上に、開孔フィルムを上にして供給し、その上に吸水体スラリーを供給した。サクシヨンゾーンで脱液し、M S 不織布の露出面に吸水性材料として S A P 粒子を M F C によって結合、

充填して、第44図に示すようなシート状吸収体を得られた。

＜シート状吸収体の通気性＞

得られたシート状吸収体について、JIS P 8117のガーレ式テストに基づいて通気性テストを行ったところ、透気度 (sec/100cc)
5 = 160の値を得た。

＜シート状吸収体の防水性評価＞

上記シート状吸収体の下に、10層の市販ティッシュペーパーを敷き、SAP粒子で充填された開孔部を覆うようにして直径20mmのガラスチューブを使用し、生理食塩水の柱をたて、耐水性を測定した。生理食塩水
10 に接触した部分のSAPは膨潤して盛り上がり、800mmH²Oまで水柱を高めたが、液は漏れることもなく、ティッシュも濡れることがなかった。

(実施例22)

＜複合体製造プロセスに於ける分散スラリーの粘度、温度変化＞

第87図はPGを例にして各工程別の分散媒体の粘度と温度の設定の一例を示したものである。この例では分散スラリーとして粒状SAP（三菱化学製US-40）30%、MFC（特種製紙製S-MFC）0.5%をPG/水比70/30の分散媒体に分散したものを採用した。
15

分散スラリーの調製はSAP、MFCを混合分散するさい、攪拌が必要であるため、攪拌に大きなエネルギーを消費しないよう30℃で約400rpmの攪拌状態で行った。得られた分散スラリーを冷却ジャケット付貯留タンクに導き、約40rpmの回転でゆっくり攪拌しつつ約10℃で貯留した。貯留タンクからモイノポンプ（兵神ポンプ製作所製）を用い、加温ジャケットつきパイプを通じてコーティングヘッダーに送液した。
20

コーティングヘッダーは約20分間の滞在量をもち、内部に蒸気パイプによる加温装置を備えている。このヘッダーで約50℃に加熱コントロールした。この加熱スラリーをグリッド付のコーティングロールに供給し、
25

- 1 mm 間隔をおき、10 mm の巾で不織布上にコーティングした。不織布としてはテクセル（王子製紙製） 50 g/m^2 を用いた。コーティング量は約 150 g/m^2 であった。このコーティングされた不織布を上、下にスチーム発生装置を備えたスチーム処理ゾーンに導き、水分添加と加熱を行った後、減圧サクションゾーンを通過させ、PG、水を除去した後、130℃の熱風乾燥により残留PGと水を除去してシート状高吸収体とした。

＜分散プロセスに於ける実施態様例＞

- 粒状SAP/MFCを水/PGの分散媒体中に分散スラリーを調製し、それを成形して複合吸収体を製造するプロセスに於いて、SAP粒子相互とSAPと基材とはSAP粒子表面を被覆するMFCの強固な水素結合によって接合されている。このような水素結合はPG含有量の多いPGと水の混合分散媒系では、まずPGが除去され、しかるのち水分が除去されてはじめて水素結合が完結する。またPG水溶液の沸点は下表のように水の含有量が高いほど沸点が低くなることから、PGの除去には水含有量を工程中でできるだけ高くすることが、工程上有利になる。

表 16

PG/水	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
沸点 (°C)	135	116	110	106	104

- しかし一方、分散媒体PG/水（比）で水の含有量を増加させていくと下表のようにSAP含有分散スラリーは経時変化により、分散安定性が低下してくる。

表 17

	P G / 水	S A P 含有スラリーの 安定確認時間	変 化
5	80/20	2 4 時間以上	変化なし
	70/30	4 時間前後	系の粘度の上昇
	60/40	3 0 分前後	系の粘度の急上昇
	50/50	5 分前後	全体が固化

10 従って工程内で P G から水への置換をどのように行うかが極めて重要な技術になる。その手段の第一は、分散条件として如何に水分含有量の高い系を採用できるかが一つの焦点であり、その手段の第二は、シート状に成形した後に、P G から水への置換をどのように行うかという 2 つの技術に集約される。第 8 8 図は分散スラリーの調製を、成形工程における給液部分、すなわちコーティングヘッダーに至る間にどのようなステップで行うかについての実施態様例について説明したものである。

15 工程 A, B はともに P G / 水比 7 0 / 3 0 を分散媒体とした分散スラリーを調製するものであって、工程 A では P G 1 0 0 % の S A P 分散液に M F C の水分散液を加え、最終的に混合比 7 0 / 3 0 に調製するものである。分散はプロセスとして簡単であるが、水分散液を添加するさい、局部的に水比率が多くなると S A P が膨潤し、分散系が不均一になるので攪拌に注意する必要がある。

工程 B では、M F C の P G / 水分散液を混合比 7 0 / 3 0 で調製した後に粒状 S A P を分散するもので比較的安定に分散スラリーを調製できる。

25 工程 C は工程 B 同様にして得られた混合比 7 0 / 3 0 のスラリーにコーティングヘッダーで加熱するさいに直接水蒸気を添加することによって、

短い時間内で加温と均一な加水を行い、ヘッダーでの滞在時間のみという短時間の間に混合比 60 / 40 に水分量を増やし、加温効果と加水効果により粘度を大幅に下げ、流動性を高めてコーティング成形をする工程を説明したものである。

- 5 工程 D, E は粒状 SAP の添加をヘッダー直前にもってくることによって、スラリーの滞在時間の短い間に、相対的に水分量を増やす実施態様であって、工程 D では粒状 SAP をヘッダー直前に添加することにより混合比 60 / 40 と水分量を高めるケースを想定したものである。工程 E では MF C の高水分率分散液を作り、それにヘッダー直前に短時間で均一混合
- 10 をはかるため SAP の PG 100 % 分散液を添加混合し、より水分含有量の高い混合比 55 / 45 の分散スラリーを調製しようとする試みである。

＜PG / 水分散系からの PG 脱液プロセスの実施態様＞

- 水分含有量の高い PG / 水系の分散スラリーの調製についての実施例については上述した。成形した PG 含有 SAP シートからの脱液と水分含有
- 15 量を増加させるには水を液滴状にスプレーしたり、フローコートにより水流を薄層状に、シート上に流下させて、PG と水とを置換する方法が考えられるが、注意をしないとシートの表面を不均一にする恐れがある。

- 水流の代わりに水蒸気を加熱と加水源にした 1 つの例を第 89 図に示す。これは、成形した PG 含有シート状 SAP からの減圧脱液による液相での
- 20 脱液とその後の熱プレス、熱風乾燥による気相での脱液の方法についての実施態様である。混合比 70 / 30 の溶媒系のスラリーから基材上に成形された SAP シートは基材とともに第一の水蒸気処理ゾーンに導かれ、加熱と水分率を約 50 / 50 に高められた状態で減圧脱液され、PG 残存量を下げたうえで、第二の水蒸気処理ゾーンに導かれる。第二の水蒸気ゾ
- 25 ンでは更に加温と水分率を約 30 / 70 まで高められた状態で減圧脱液し、更に PG 含有量を下げた状態で熱ロールでシートを熱プレスで表面を一部

乾燥し、表面を安定化した状態で更にPG含有量を下げ、熱風乾燥機に導きPGとともに水分を除き、最終的に脱液、乾燥された本発明のシート状高吸収体を得られる。なお図中、PG残存量は成形直後のシートのPG残留量を100としたときの相対値で示したものである。

- 5 本発明はSAPの分散媒体として多価アルコールと水とからなる分散媒体を使用し、この溶媒のもつ粘度、温度特性を工程の構成にうまく組合せ、利用することによって、シート状高吸収体の製造システムの提供を狙ったものである。

産業上の利用可能性

以上に説明したように本発明による複合組成物は、水膨潤性固状体を種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレット状、シート状もしくは任意の形状の三次元構造物等の形態に成形することが可能であり、その取扱い性を向上させるとともに、利用の範囲を拡大する。また粒子状のSAPを利用し、これをミクロフィブリルのネットワーク構造で安定に保持した場合には、粒子状のままで使用することはもちろん、任意の形態の吸収体を容易に構成することが可能になる。とくにシート状に構成した場合には、

5 きわめて大きい吸水容量を有しながら、その厚さを薄くすることができ、
10 幼児用および成人用オムツ、生理用ナプキン等の吸収体製品全体の厚さを
 極限まで減少させることができる。

また本発明において、複合吸収体が、シート状支持体の少なくとも一方の表面に設けられた吸収体層が、粒子状SAP、ミクロフィブリル状微細

15 繊維および短繊維の3成分からなっている場合には、SAPのサイズよりも長い短繊維によりSAP粒子相互間、およびSAP粒子が形成する層の
 上面をネット状にカバーすることにより、ネットワーク構造の中にSAP
 を取り込み、これにより膨潤時にも膨潤SAP粒子の脱離を防止する効果
 を得ることができる。

20 さらに本発明によれば、従来のシート状吸収体に比較して優れた柔軟性
 を持つとともに、環境条件、生活条件等により様々に変化し、しかも回数
 も一定ではない生体からの体液排出に対応して、素早く、しかも多数回に
 わたって安定した吸収能力を発揮することが可能である。しかも、1回目
 の吸収スピードが速いことはもちろん、2回、3回と液体供給が繰り返さ
25 れても、吸収スピードの低下が少ないという特長を有している。

さらに低温度では高粘度、加温下では粘度が対数的に低下する性質をも

った多価アルコール系、または多価アルコールと水とからなる分散媒体系を用いた場合には、成形、脱液を容易にすることが可能であり、シート状高吸収体の製造効率の向上とコストの低減を実現するという効果が得られ

請 求 の 範 囲

1. セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維、および水膨潤性固状体を主成分とし、前記水膨潤性固状体の表面の少なくとも一部が前記マイクロフィブリル状微細繊維により被覆されていることを特徴とする高吸水性複合組成物。
2. セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維、および水膨潤性固状体粒子を主成分とし、前記水膨潤性固状体粒子が相互に前記マイクロフィブリル状微細繊維により結合されていることを特徴とする高吸水性複合組成物。
3. 前記水膨潤性固状体が粒子状高分子吸収体である請求の範囲第1または2項に記載の高吸水性複合組成物。
4. 前記マイクロフィブリル状微細繊維が、木材パルプを磨砕および高度叩解して得られたものである請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の高吸水性複合組成物。
5. 前記マイクロフィブリル状微細繊維が、微生物の代謝生成物である請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の高吸水性複合組成物。
6. 前記マイクロフィブリル状微細繊維が、アセチルセルローズをマイクロフィブリル化することによって得られたものである請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の高吸水性複合組成物。
7. 前記粒子状高分子吸収体に対する前記マイクロフィブリル状微細繊維の割合が、0.5～20重量%である請求の範囲第3項に記載の高吸水性複合組成物。
8. セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維、および粒子状高分子吸収体を主成分とし、前記粒子状高分子吸収体粒子が相互に、前記マイクロフィブリル状微細繊維により結合された構造を有している複合組成物からなる吸収層と、この吸収

層を支持するシート状支持体とを備えていることを特徴とするシート状吸収体。

9. 前記シート状支持体上に前記複合組成物が所定のパターンにしたがって部分的に接合されている請求の範囲第8項に記載のシート状吸収体。

5 10. 液体透過性シート状支持体と、その少なくとも一方の表面に結合された、粒子状高分子吸収体を含む複合組成物からなる吸収層とを備え、前記吸収層が、前記液体透過性シート状支持体の前記表面に、所望のパターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収領域を形成していることを特徴とするシート状吸収体。

10 11. 前記吸収層が存在する前記高吸収領域と、前記吸収層が存在しない低吸収領域とが存在する請求の範囲第10項に記載のシート状吸収体。

12. 前記高吸収領域における前記吸収層の厚さが、他の部分よりも厚くなっている請求の範囲第10または11項に記載のシート状吸収体。

15 13. 前記高吸収領域における前記吸収層の厚さが、これに隣接する吸収能力の低い領域に向かうにしたがって薄くなっている請求の範囲第10または11項に記載のシート状吸収体。

14. 前記高吸収領域における前記粒子状高分子吸収体の密度が、これに隣接する低吸収領域に向かうにしたがって低くなっている請求の範囲第10～13項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

20 15. 前記高吸収領域が不定形の縁部を持っている請求の範囲第10～14項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

16. 前記吸収層のパターンが、不定形の縁部を持つ帯状である請求の範囲第10～15項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

25 17. 前記吸収層の、前記液体透過性シート状支持体の表面におけるパターンが、相互に独立する島状領域の集合である請求の範囲第10～15項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

18. 前記吸収層のパターンが、島状領域の列と、長さ方向に沿ってパターンの幅が変化している帯状領域との組合せからなっている請求の範囲第10～15項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

5 19. 前記液体透過性シート状支持体が親水性不織布である請求の範囲第8～18項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

20. 前記粒子状高分子吸収体が、吸水機能もしくは形態の異なる複数種の粒子状高分子吸収体を組み合わせからなる請求の範囲第8～19項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

10 21. シート状支持体と、このシート状支持体の少なくとも一方の表面上に設けられた吸収層とを有し、前記吸収層は、水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維と、粒子状高分子吸収体と、前記粒子状高分子吸収体の平均直径よりも長い繊維長を有する短繊維状成分とを備え、湿潤膨潤時ににおいて改善された形態安定性を有することを特徴とするシート状吸収体。

15 22. 前記吸収層が粒子状高分子吸収体を50%以上含む請求の範囲第8～21項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

23. 前記シート状支持体が 0.2 g/cm^3 以下の見掛け密度を持つ多孔性不織布である請求の範囲第8～22項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

20 24. 前記吸収層の少なくとも一部が、前記不織布にその厚さ方向の一部で絡合し、これにより前記不織布のみの層と、前記吸収層と前記不織布とが絡合して共存する層とが形成されている請求の範囲第8～23項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

25 25. 前記不織布と対向して、前記吸収層に接するように別のシート材料が接合されている請求の範囲第8～24項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

26. 前記シート状支持体が、セルロース系繊維と合成繊維との組合せか

ら構成されている請求の範囲第 8 ～ 25 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

27. 前記シート状支持体が、見掛け密度の高いセルローズ繊維を主成分とする第 1 層と、見掛け密度の低い合成繊維を主成分とする第 2 層とから構成されている請求の範囲第 8 ～ 25 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

28. 前記短繊維状成分が、0.01 d ～ 3.0 d の平均デニールをもつ非水膨潤性繊維からなる請求の範囲第 21 ～ 27 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

29. 前記短繊維状成分が、易熱溶融成分を主成分とする合成木材パルプである請求の範囲第 21 ～ 28 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

30. 前記短繊維状成分が、易熱溶融成分と、この易熱溶融成分に対して相対的に熱難溶融成分とから構成された複合繊維である請求の範囲第 21 ～ 28 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

31. 前記短繊維状成分が、セルローズを主成分とするものであり、かつ前記シート状支持体が、複合繊維の細デニール繊維からなる第 1 層と、この第 1 層に対して相対的に密度の低い複合繊維の太デニール繊維からなる第 2 層とから構成されている請求の範囲第 21 ～ 28 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

32. 前記ミクロフィブリル状微細繊維 (P) と前記短繊維状成分 (Q) の割合 (P/Q) が、1/5 ～ 5/1 の範囲である請求の範囲第 21 ～ 31 項のいずれか 1 項に記載のシート状吸収体。

33. 繊維ウェブからなるシート状支持体と、このシート状支持体の一方の表面に結合されて支持されている粒子状または繊維状高分子吸収体とからなり、前記シート状支持体が、前記高分子吸収体を支持している表面が内側になるようにチューブ状に形成されていることを特徴とするチューブ

状吸収体。

34. 前記シート状支持体の横断面が閉じたリングである請求の範囲第33項に記載のチューブ状吸収体。

5 35. 前記シート状支持体の横断面が開放リングであり、対向する2つの自由縁部は相互に結合されて閉じたリングを構成している請求の範囲第33項に記載のチューブ状吸収体。

36. 前記シート状支持体の横断面が開放リングであり、対向する2つの自由縁部が、別のシートを介して相互に結合されて閉じたリングを構成している請求の範囲第33に記載のチューブ状吸収体。

10 37. 前記高分子吸収体を支持しているシート状支持体が、その周面の一部で折り畳まれて形成された1または複数のマチを有している請求の範囲第33～36項のいずれか1項に記載のチューブ状吸収体。

15 38. 前記シート状支持体が不織布シートであり、前記高分子吸収体がミクロフィブリル状微細繊維により前記不織布シートに結合されている請求の範囲第33～37項のいずれか1項に記載のチューブ状吸収体。

39. 前記シート状支持体が易伸展性不織布であり、これにより前記高分子吸収体の膨潤による体積増加に対する追従性を改善した請求の範囲第33～38項のいずれか1項に記載のチューブ状吸収体。

20 40. 前記易伸展性不織布が、バイコンポーネント繊維からなるスパンボンドを延伸、熱セット加工したものである請求の範囲第39項に記載のチューブ状吸収体。

41. 前記易伸展性不織布が、ネット状弾性体にスパンレース法によりネットの両面に部分的に繊維ウェブを結合したものである請求の範囲第39項に記載のチューブ状吸収体。

25 42. 液体透過性の内側シートと、液体不透過性の外側シートとその間に配置された吸収体コアを具備する吸収体物品において、前記吸収体コアが、

繊維ウェブからなるシート状支持体と、このシート状支持体の一方の表面に結合されて支持されている粒子状または繊維状高分子吸収体とからなり、前記シート状支持体は、前記高分子吸収体を支持している表面が内側になるようにチューブ状に形成されていることを特徴とする吸収体製品。

5 43. 前記シート状支持体の横断面が閉じたリングである請求の範囲第43項に記載の吸収体製品。

44. 前記シート状支持体の横断面が開放リングであり、対向する2つの自由縁部は相互に結合されて閉じたリングを構成している請求の範囲第42項に記載の吸収体製品。

10 45. 前記シート状支持体の横断面が開放リングであり、対向する2つの自由縁部が、前記外側シートに結合されている請求の範囲第42項に記載の吸収体製品。

46. 前記吸収体コアが、前記チューブ状吸収体と、他の吸収体との組合せからなる請求の範囲第42～45項のいずれか1項に記載の吸収体製品。

15 47. 前記吸収体コアが、複数の前記チューブ状吸収体から構成されている請求の範囲第42～45項のいずれか1項に記載の吸収体製品。

48. 前記吸収体コアが、中央部に位置するものとその両側のものとで異なった形状または横断面積を有している請求の範囲第47の吸収体製品。

20 49. 前記中央に配置されたチューブ状吸収体が、その両側部において、その側方に配置された前記チューブ状吸収体の一部と上下方向に重なり合っている請求の範囲第48項に記載の吸収体製品。

50. 前記チューブ状吸収体が、その一部で前記外側シートと連結されている請求の範囲第42～49項のいずれか1項に記載の吸収体製品。

25 51. 前記チューブ状吸収体が、その一部で前記内側シートと連結されている請求の範囲第42～49項のいずれか1項に記載の吸収体製品。

52. 前記シート状支持体が、不織布状シートに水分拡散性を有するセル

ロース成分を含有させたものであり、前記高分子吸収体がミクロフィブリル状微細繊維により前記不織布シートに結合されている請求の範囲第42～51項のいずれか1項に記載の吸収体製品。

5 53. 一方の表面に多数の凹部を有する液体不透過性シート材料と、前記の凹部内に収容、固定された、粒子状高分子吸収体を含む吸水性材料とを備え、防漏機能と吸水機能を兼ね備えているシート状吸収体。

54. 前記液体不透過性シート材料が厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の熱可塑性フィルムである請求の範囲第53項に記載のシート状吸収体。

10 55. 前記液体不透過性シート材料が厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の熱可塑性フィルムと不織布との接合体である請求の範囲第53項に記載のシート状吸収体。

15 56. 前記液体不透過性シート材料の前記凹部の底部あるいはその一部に、そのままでは通液するような開孔部分または多孔質部分が存在し、その開孔または多孔質部分が、前記吸水性材料で閉じられており、それによって防漏性が付与されている請求の範囲第53～55項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

57. 前記液体不透過性シートの前記凹部が、上部が広く、下部に向かうにしたがって狭くなるような漏斗状のテーパーを持っている請求の範囲第53～56項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

20 58. 前記液体不透過性シート材料の前記開孔部分が開孔を持つフィルム、前記多孔質部分が前記開孔を塞ぐように前記フィルムに接合された耐水性不織布である請求の範囲第56項に記載のシート状吸収体。

25 59. 前記吸水性材料が、平均粒径 0.4mm 以下の粒子状高分子吸収体と、それを結合するミクロフィブリル状微細繊維とからなっている請求の範囲第56～61項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

60. 前記吸水性材料で充填された部分が通気性を有している請求の範囲

第53～59項のいずれか1項に記載のシート状吸収体。

61. 吸収体として、請求の範囲第8～41および53～60項のいずれか1項に記載されたシート状吸収体を備えている、子供用オムツ、大人用オムツ、失禁用品、生理用ナプキン等の吸収体製品。

5 62. 水膨潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル状微細繊維を水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水とからなる分散媒体中に、前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリル状微細繊維を分散させ、得られた分散液から前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリル状微細繊維を前記分散媒体から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることを特徴とする高吸水性複合組成物の製造方法。

10 63. 前記分散液をシート状支持体上に塗布し、ついで脱液したのち乾燥させ、これにより前記シート状支持体上に粒子状高分子吸収体とマイクロフィブリル状微細繊維との高吸水性複合体を形成させる請求の範囲第62項に記載の方法。

15 64. 前記有機溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；およびアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、ジメチルスルホキサイドからなる群から選択される1種もしくはそれらの組合わせである請求の範囲第62または63項に記載の方法。

20 65. 前記分散媒体中における前記マイクロフィブリル状微細繊維の分散濃度が0.1～5重量%、前記粒子状高分子吸収体の分散濃度が5～50重量%である請求の範囲第62～64項のいずれか1項に記載の方法。

25 66. 水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維を分散媒体中に分散させた分散液に、短繊維状成分および粒子状高分子吸収体を添加分散させて3

成分分散スラリーを調製する工程と、

前記3成分分散スラリーをシート状支持体の少なくとも一方の表面上に展開してスラリー層を形成する工程と、

前記スラリー層から前記分散媒体を除去し、ついで乾燥する工程と、

5 を備えたことを特徴とするシート状吸収体の製造方法。

67. 水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維と粒子状高分子吸収体を分散媒体中に分散させて2成分分散液を調製する工程と、

前記2成分系分散液をシート状支持体の少なくとも一方の表面上に展開して第1のスラリー層を形成する工程と、

10 前記第1のスラリー層上から、短繊維状成分を分散媒体に分散させた分散液を供給して、前記第1のスラリー層を覆う第2のスラリー層を形成する工程と、

前記第1および第2のスラリー層から前記分散媒体を除去し、ついで乾燥する工程と、

15 を備えたことを特徴とするシート状吸収体の製造方法。

68. シート状支持体の少なくとも一方の表面上に粒子状高分子吸収体を所望のパターンで載せる工程と、

前記粒子状高分子吸収体を被覆するように、水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維および短繊維状成分を分散媒体中に分散させたスラリーを

20 展開してスラリー層を形成する工程と、

前記粒子状高分子吸収体を含むスラリー層から前記分散媒体を除去し、ついで乾燥する工程と、

を備え、前記シート状支持体の少なくとも一方の表面上に、前記マイクロフィブリル状微細繊維および前記短繊維状成分の2成分からなる第1の層と、

25 前記粒子状高分子吸収体、前記マイクロフィブリル状微細繊維および前記短繊維状成分の3成分からなる第2の層とが所望のパターンで分布している

シート状吸収体を製造する方法。

69. 前記短繊維状成分が熱溶融性繊維であり、前記分散媒体の除去工程中またはその後の工程で、前記短繊維状成分の溶融点以上の温度に加熱して溶融させる工程を含む請求の範囲第66～68項のいずれか1項に記載の方法。

70. 液体透過性シート状支持体の表面上に、所望のパターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収領域を形成する吸収層が設けられたシート状吸収体を製造する方法であって、

粒子状高分子吸収体を含むスラリー状分散液を準備する分散工程と、

前記分散工程で得られた分散液を前記液体透過性シート状支持体の表面上に塗布して、所望のパターンで分布された、他の領域よりも高い吸収能力を持つ複数の高吸収領域を形成する塗布工程と、

前記塗布工程で形成された吸収層を乾燥させる乾燥工程と、
を備えている方法。

71. 前記塗布工程が、前記分散液の流量を脈動させながら前記液体透過性シート状支持体の表面に塗布することにより行われる請求の範囲第70項に記載の方法。

72. 前記塗布工程が、前記分散液を、各々が複数の吐出口を有する吐出ノズルを介して前記液体透過性シート状支持体の表面に塗布することにより行われる請求の範囲第70項に記載の方法。

73. 前記吐出ノズルに前記分散液を供給する供給経路を部分的あるいは全体的に揺動させる請求の範囲第70項に記載の方法。

74. 底部に開孔が形成された多数の凹部を有する液体透過性シート材料の上から、粒子状高分子吸収体を含有するスラリーを連続的に供給することによって、前記凹部内に、前記スラリーを充填させるとともに、前記スラリー中の溶媒を前記開孔を通じてシート材料を透過して分離することに

より、固形分のみを凹部内に残存させ、ついで脱液、乾燥を行うことを特徴とするシート状吸収体の製造方法。

5 75. 粘度の温度依存性が大きい水溶性多価アルコール、もしくは該多価アルコールと水との混合物からなる分散媒体中に、粒子状高分子吸収体を分散させてスラリー状の分散液を調製する調整工程と、低温状態を維持して高粘度状態を保ちつつ前記分散液を貯留する貯留工程と、前記分散液をシート状に成形して成形物を得る成形工程と、前記成形物からこれに含まれる前記分散媒体を除去する脱液工程と、ついで前記成形物を乾燥して高吸収体を形成させる乾燥工程とを備え、前記貯留工程では低温状態を維持して高粘度状態を保ち、前記成形工程に至る前記分散液の移送から、前記脱液工程に移行する過程で、前記分散液を順次に加温することにより、前記スラリー状分散液の粘度を低下させ、これにより前記スラリー状分散液の分散状態を安定化するとともに、成形、脱溶媒を容易にすることを特徴とするシート状吸収体の製造方法。

10 15 76. 多価アルコールと水とからなる前記分散液が、分散および貯留時には低温に維持することにより高粘度で安定な分散状態を保ち、以後の脱液に至る過程では加温、加水によりその粘度を下げ、これにより成形および脱液を容易にする請求の範囲第75項に記載の方法。

20 77. 前記分散媒体が、多価アルコールと水との混合物であり、その多価アルコール／水比が9／1～5／5である請求の範囲第75または76項に記載の方法。

78. 前記分散媒体中の前記多価アルコールに対する水の含有量の割合を、前記調製工程、前記成形工程、および前記脱液工程に移行するにしたがって順次高めていく請求の範囲第75～77項のいずれか1項に記載の方法。

25 79. 前記分散液中に、前記粒子状高分子吸収体とともに短繊維状成分を共存させて、共分散系とする請求の範囲第75～78項のいずれか1項に

記載の方法。

80. 前記短繊維成分が前記粒子状高分子吸収体より微細な水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維である請求の範囲第79項に記載の方法。

5 81. 前記短繊維成分が前記粒子状高分子吸収体の平均粒径よりも長く、かつ直径3デニール以下で長さが10mm以下の繊維状物である請求の範囲第79または80項に記載の方法。

10 82. 前記短繊維状成分が、前記粒子状高分子吸収体の平均粒径よりも短い微細な水和性のあるマイクロフィブリル状微細繊維と、前記粒子状高分子吸収体の平均粒径よりも長く、かつ直径3デニール以下で長さが10mm以下の繊維状物との組合せからなる請求の範囲第79～81項のいずれか1項に記載の方法。

15 83. 前記多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、グリセリンからなる群から選択されたものである請求の範囲第79～82項のいずれか1項に記載の方法。

84. 前記分散液が、前記成形工程における給液部分において30℃以上の温度で、かつ前記貯留工程における温度よりも20℃以上高く保たれている請求の範囲第79～83項のいずれか1項に記載の方法。

20 85. 前記給液部分での加熱を、飽和水蒸気の直接吹き込みにより行い、前記給液部分での前記分散液の加熱と加水効果による溶媒/水比の調節を行う請求の範囲第84項に記載の方法。

86. 前記成形工程で得られた成形物を水蒸気処理装置に導き、前記成形物の加熱と前記多価アルコールの水置換を行わせることにより、脱液を容易にする請求の範囲第75～85項のいずれか1項に記載の方法。

25 87. 連続する液体透過性シート状支持体の一方の表面上に、粒子状高分子吸収体を含むスラリー状分散液を帯状に塗布するための複数のノズルと、

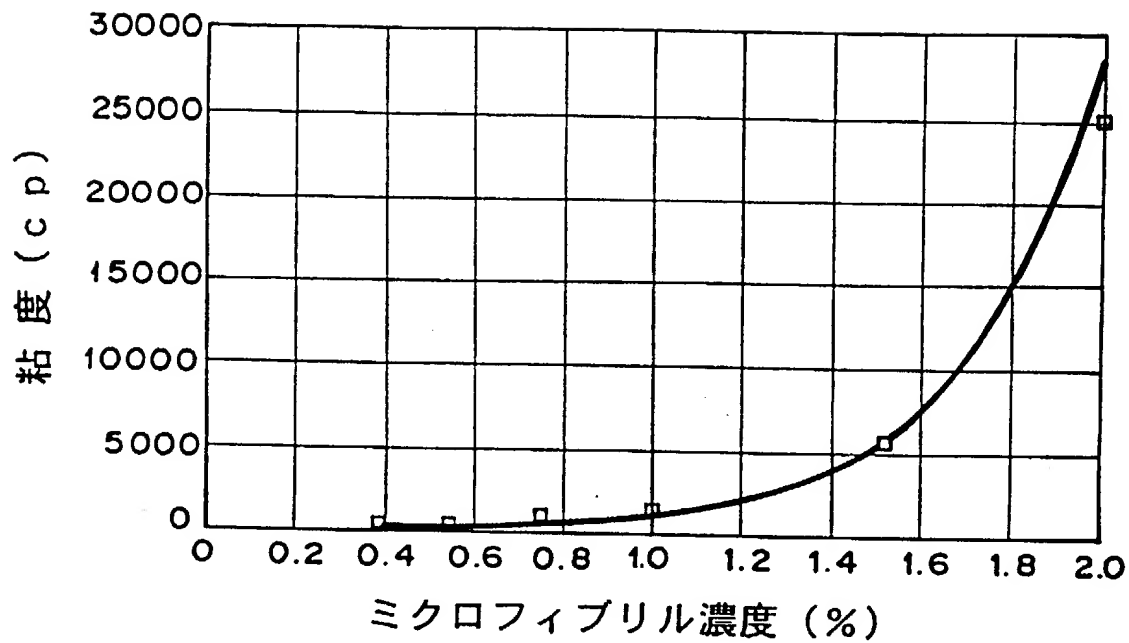
このノズルに前記スラリー状分散液を供給するための給送手段とを備え、前記給送手段が、前記分散液の流量を脈動させる機構を有していることを特徴とするシート状吸収体の製造装置。

5 88. 連続する液体透過性シート状支持体の一方の表面上に、粒子状高分子吸収体を含むスラリー状分散液を帯状に塗布するための複数のノズルと、このノズルに前記スラリー状分散液を供給するための給送手段とを備え、前記ノズルの各々が複数の吐出口を有していることを特徴とするシート状吸収体の製造装置。

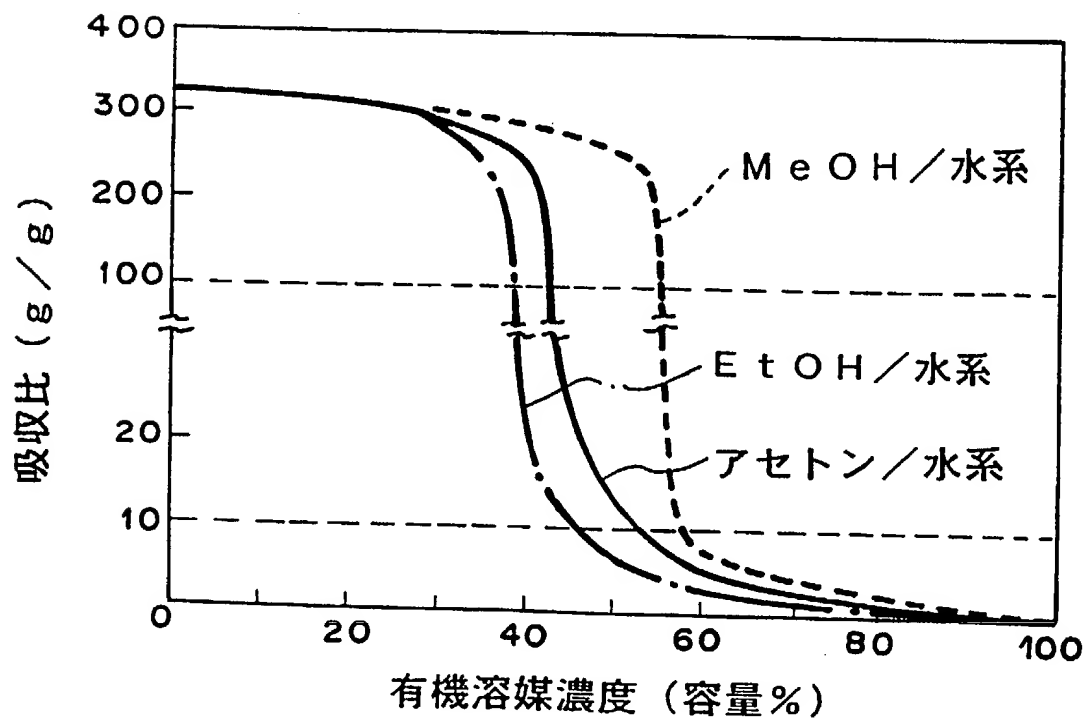
10 89. 前記スラリー状分散液が塗布された後に、前記液体透過性シート状支持体を加熱下でプレスする熱プレス手段を備えた請求の範囲第87または88項に記載の装置。

1/48

第 1 図

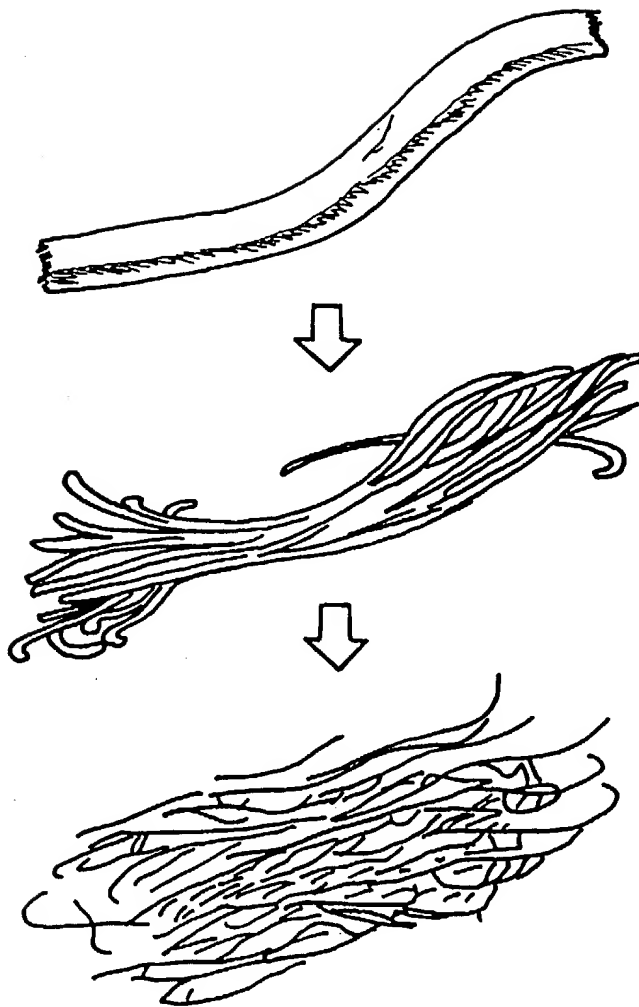


第 3 図



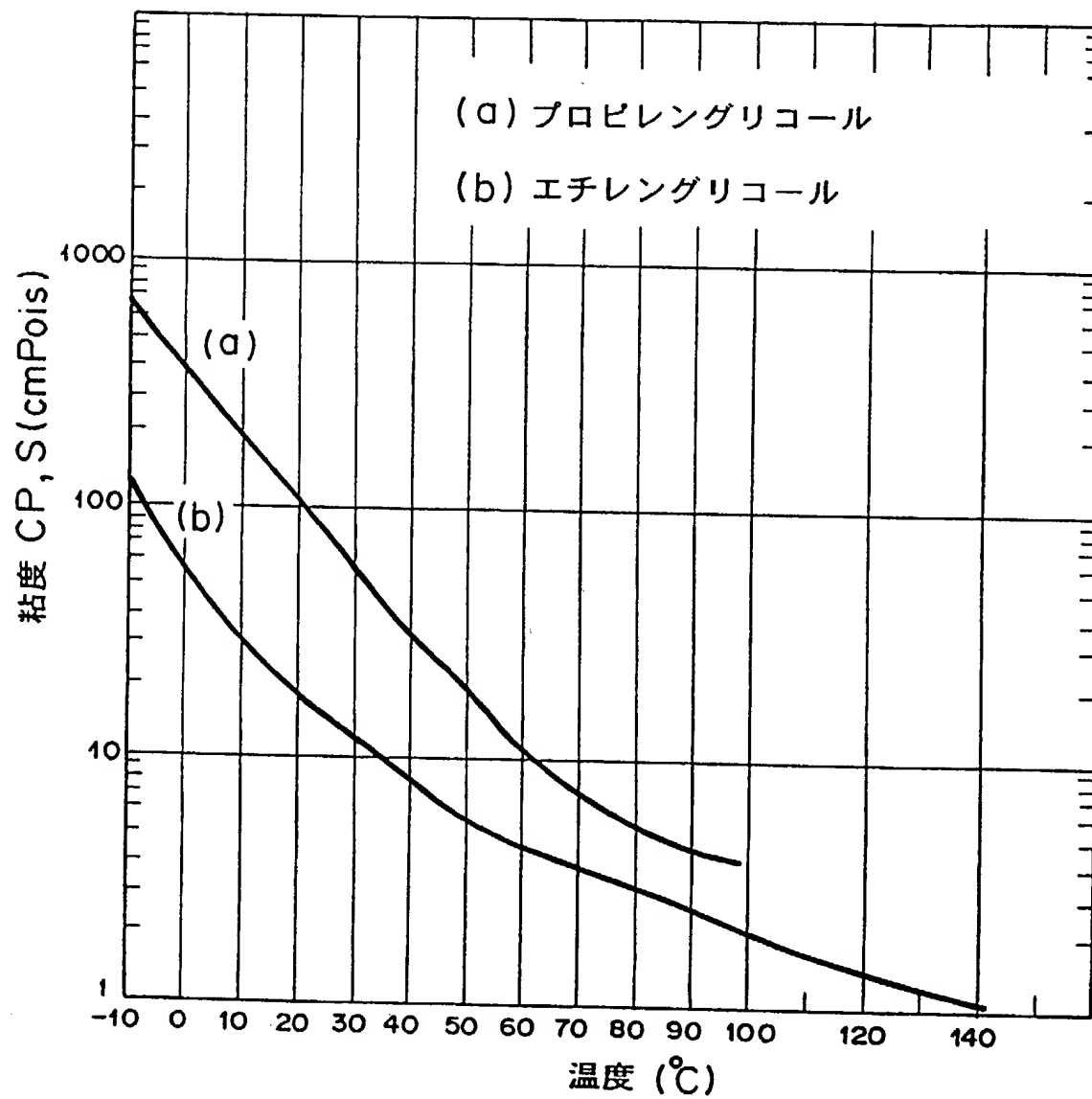
2/48

第 2 図

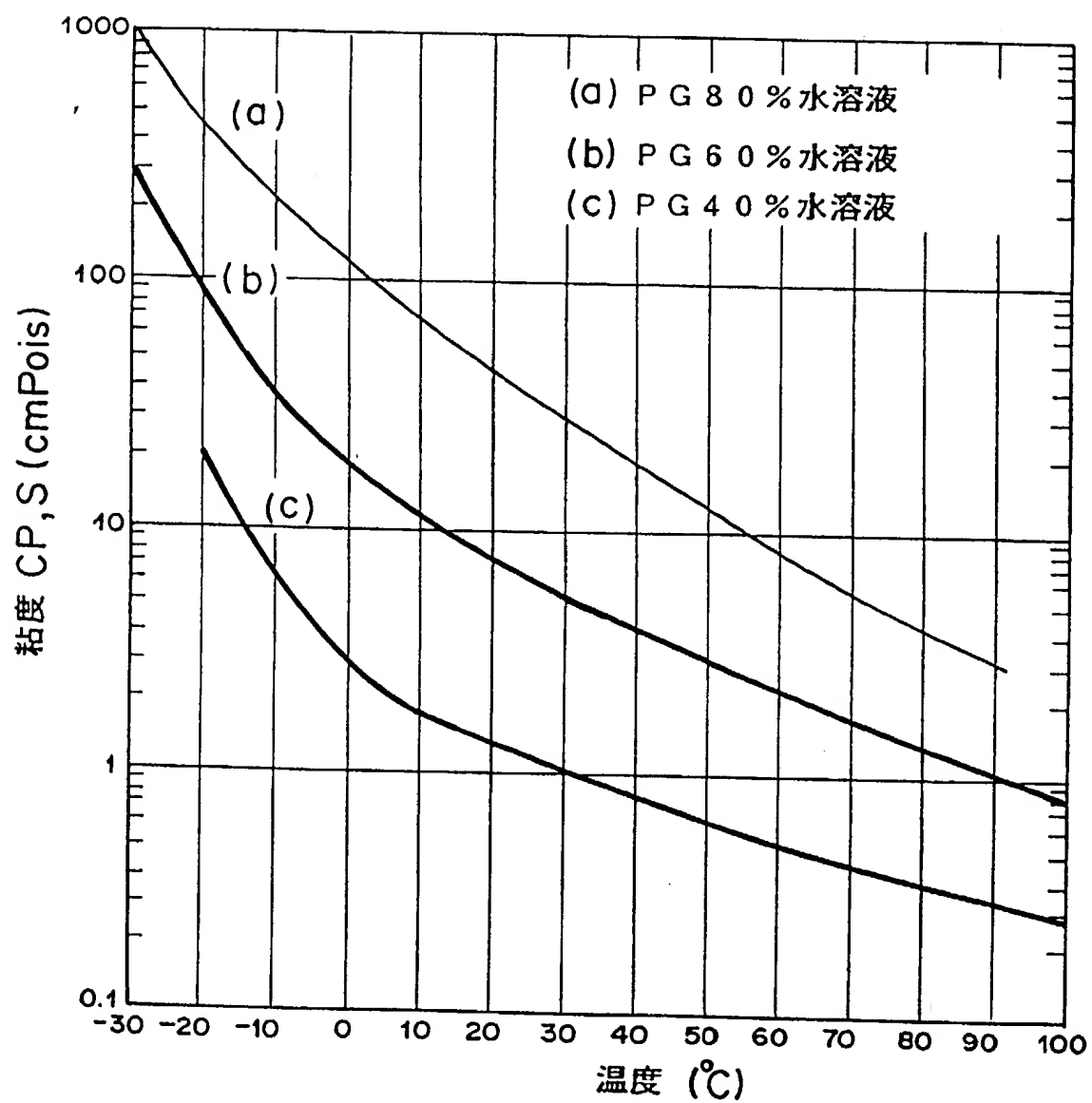


3/48

第 4 図

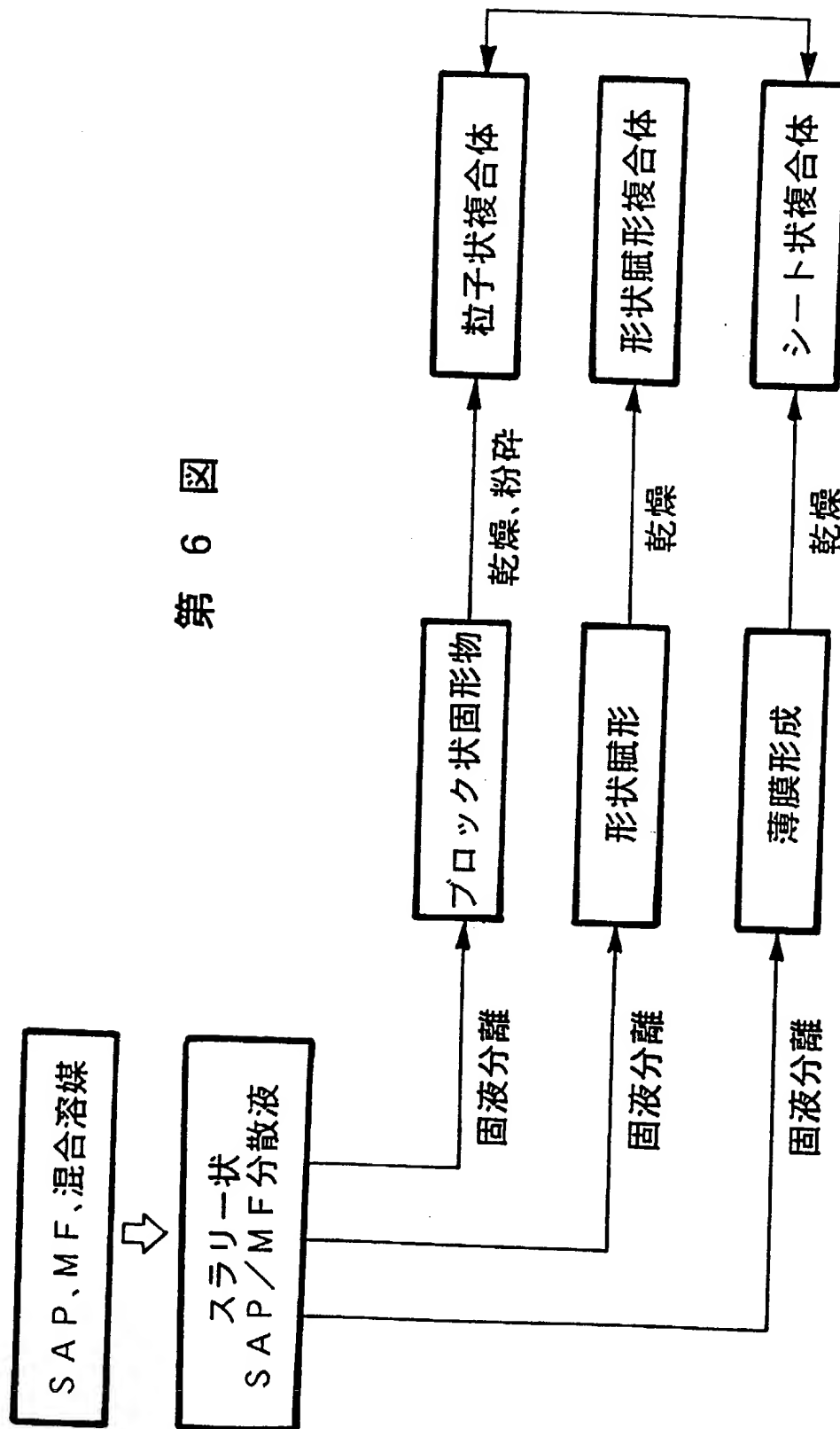


第 5 図



5/48

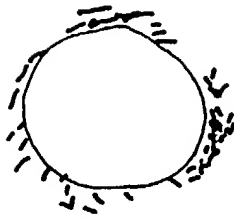
第 6 図



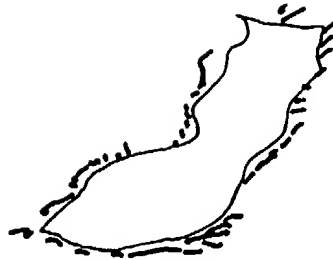
6/48

第 7 図

(a)

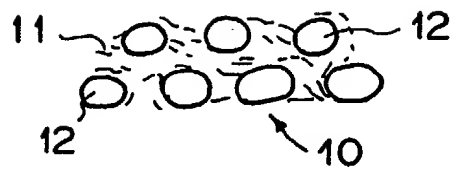


(b)



第 8 図

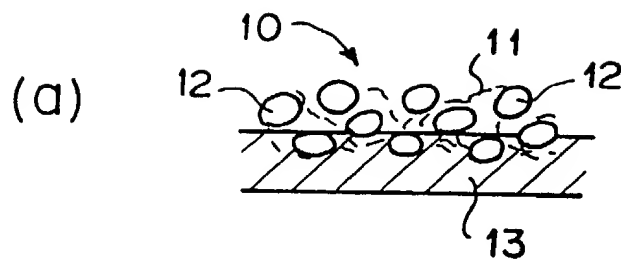
(a)



(b)



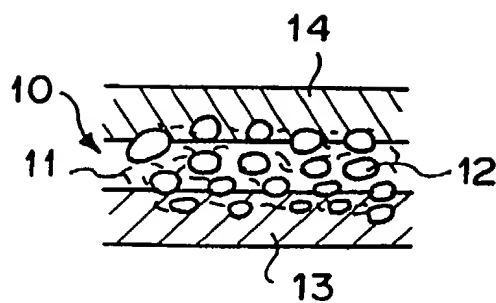
第 9 図



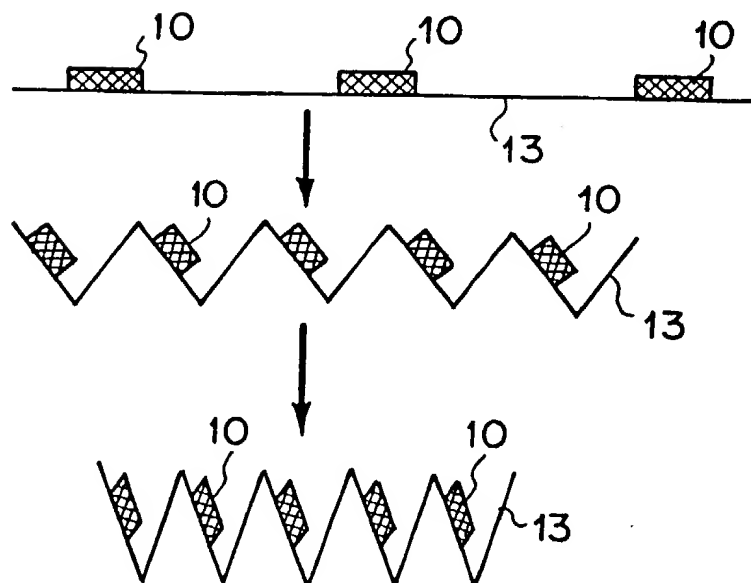
(b)



第 10 図



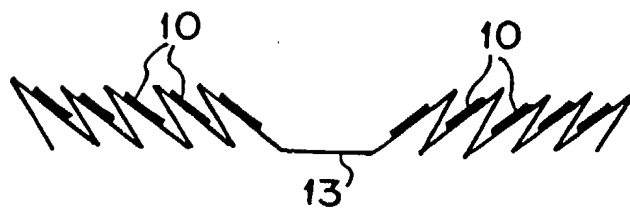
第 1 1 図



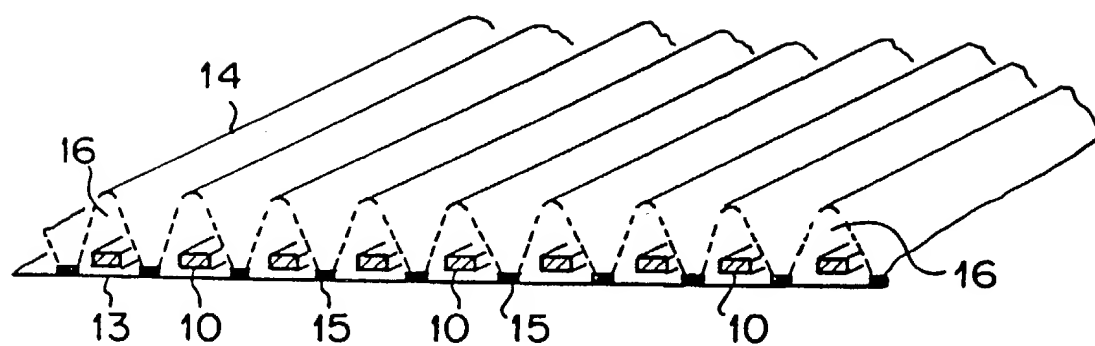
第 1 2 図



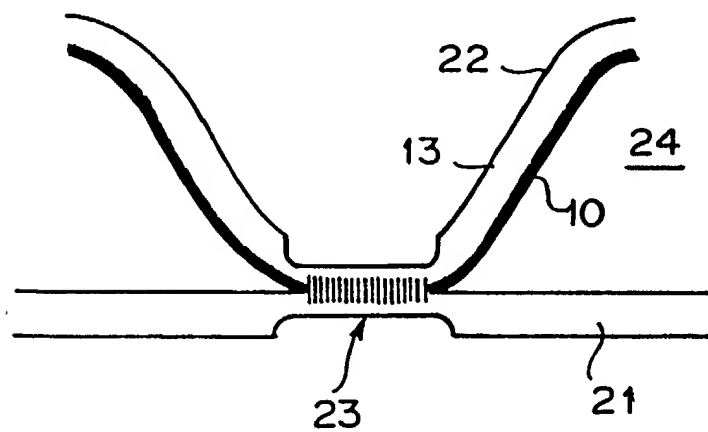
第 1 3 図



第 1 4 図

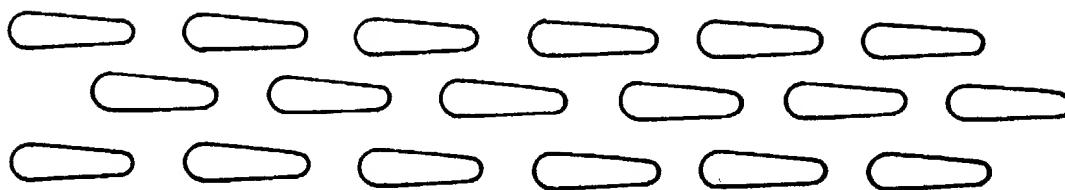


第 1 5 図

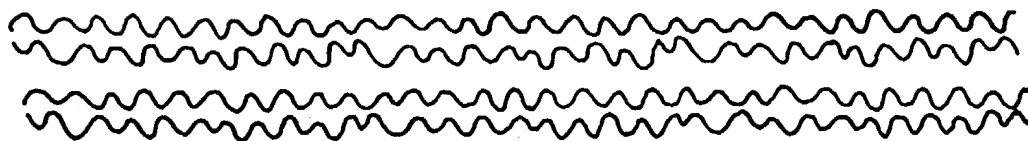


$10/48$

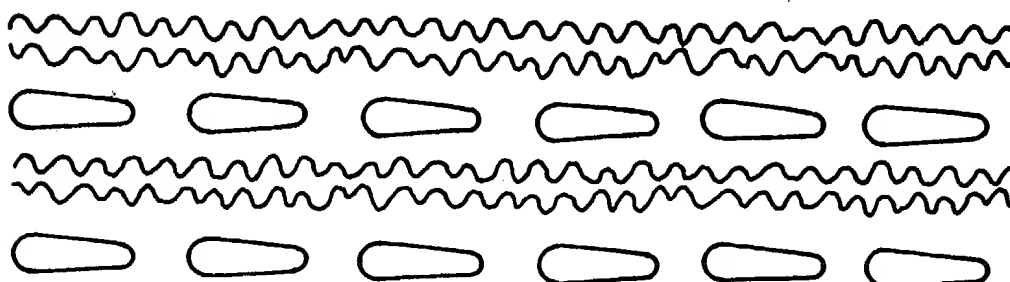
第 1 6 図



第 1 7 図

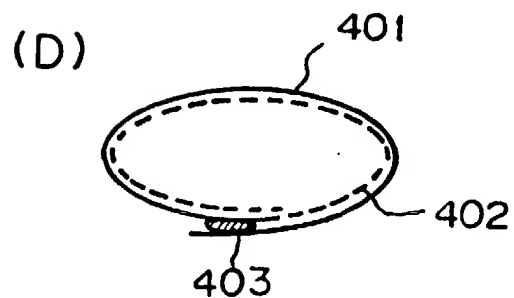
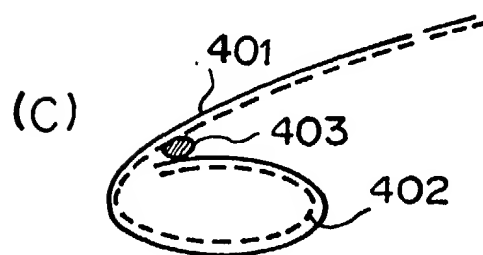
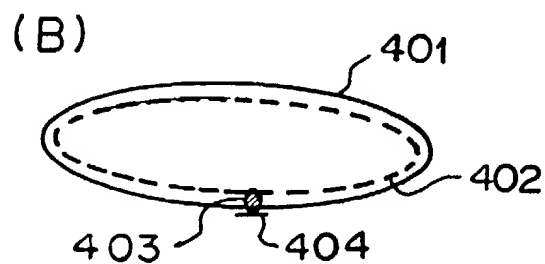
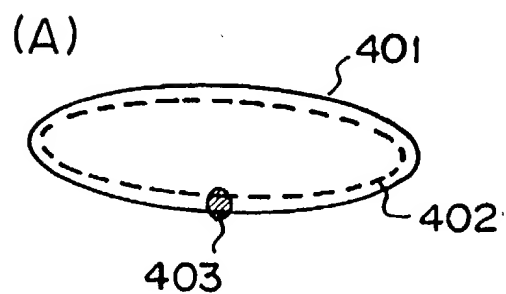


第 1 8 図



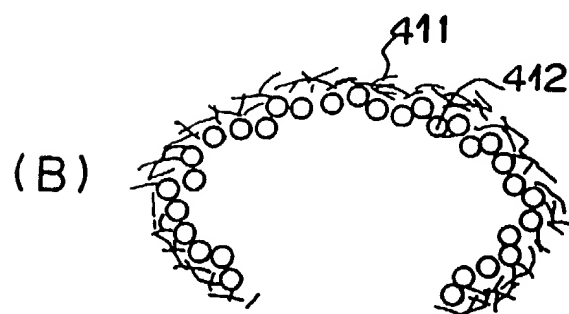
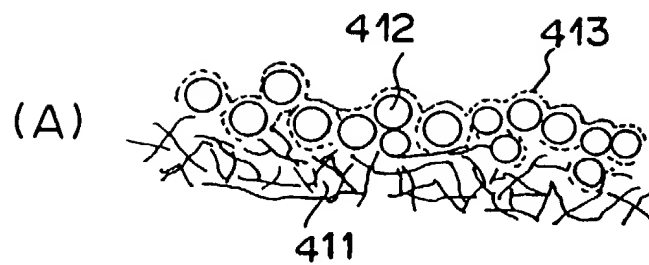
11/48

第 1 9 図

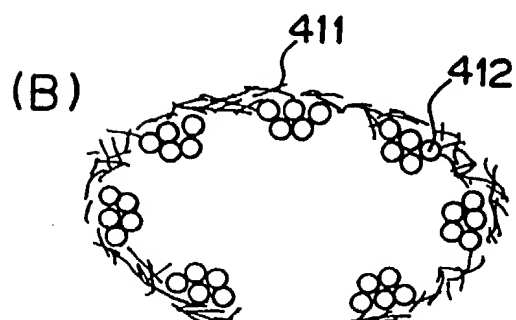
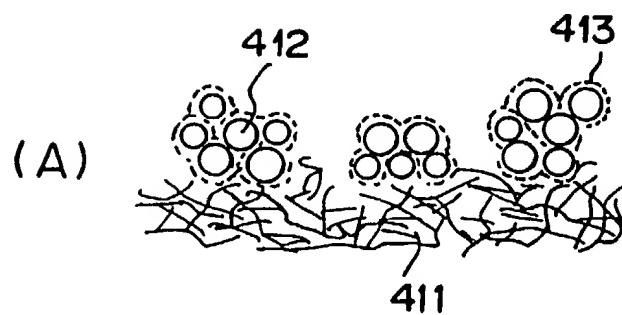


12/48

第 2 0 図

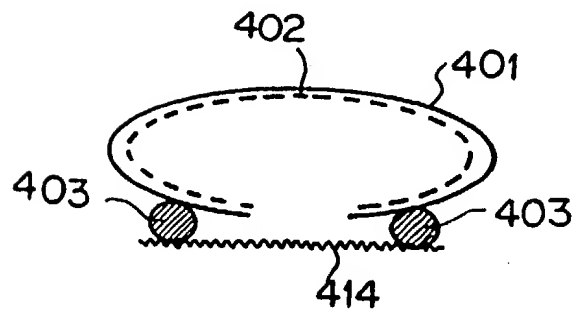


第 2 1 図

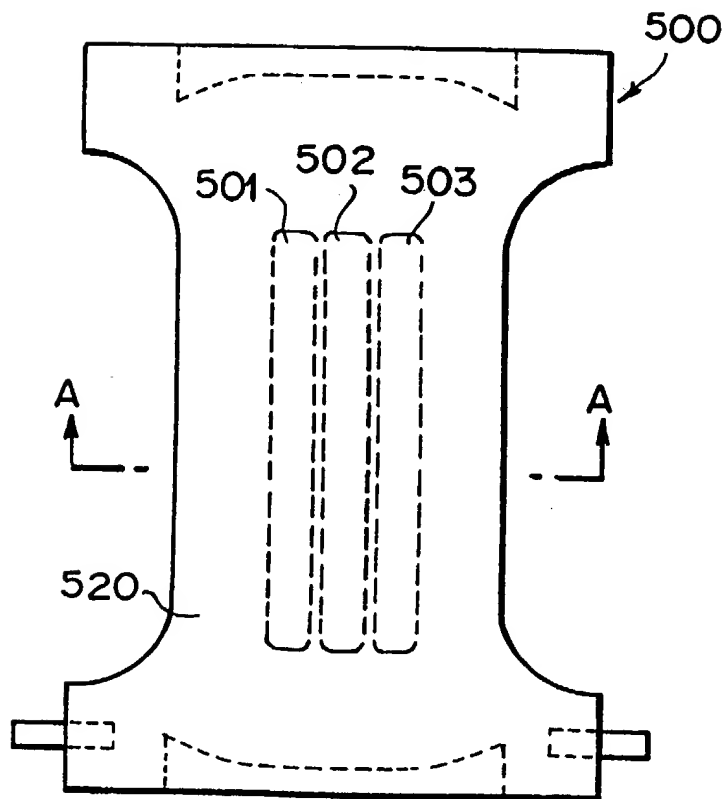


13/48

第 2 2 図

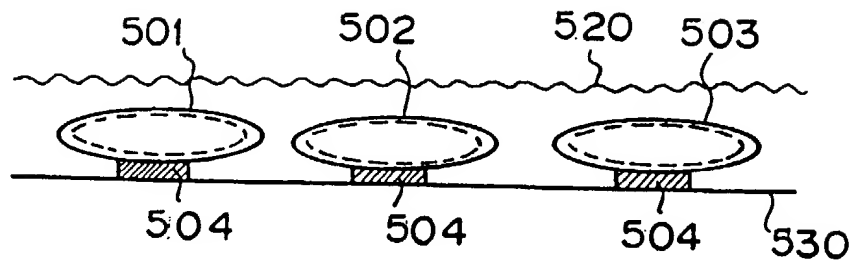


第 2 3 図

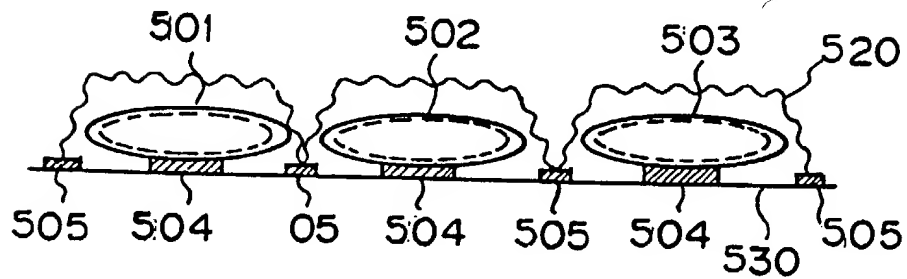


14/48

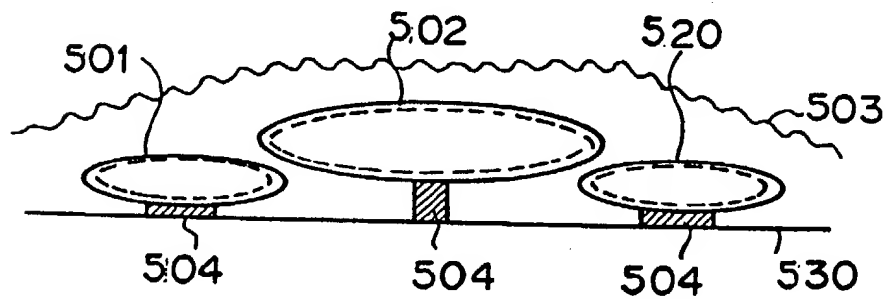
第 2 4 図



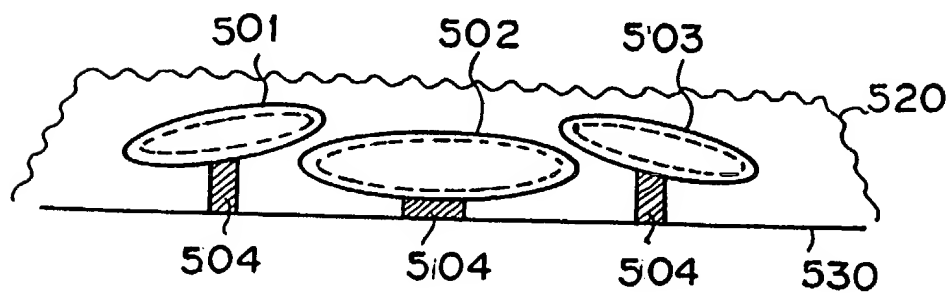
第 2 5 図



第 2 6 図

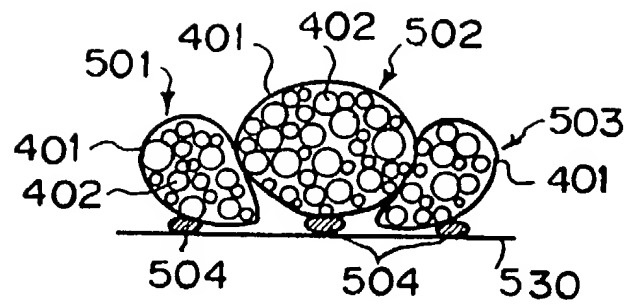


第 2 7 図

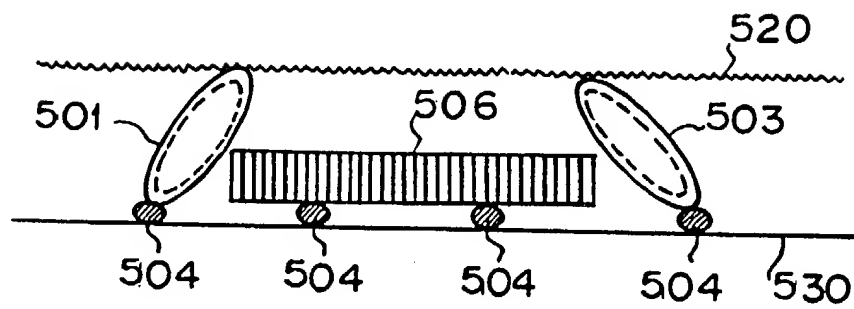


15/48

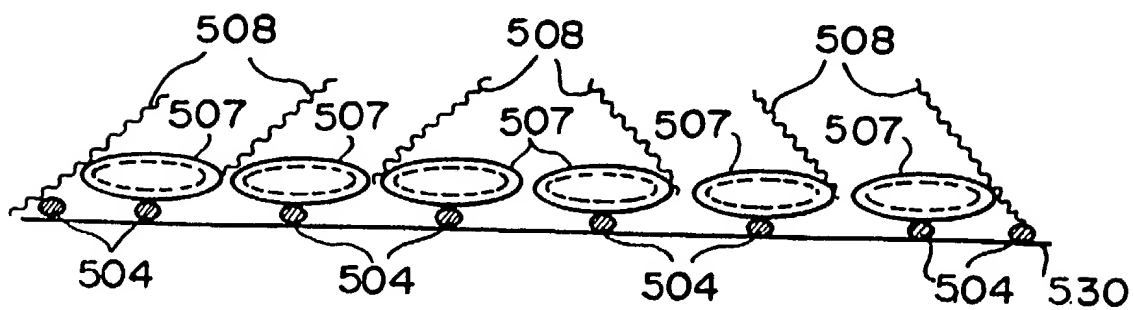
第 2 8 図



第 2 9 図

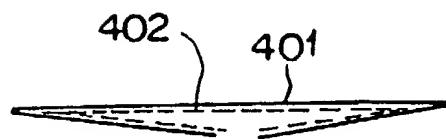


第 3 0 図

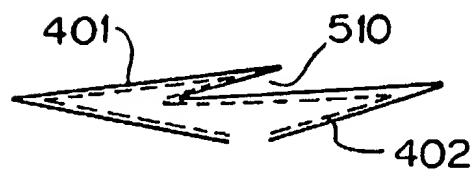


16/48

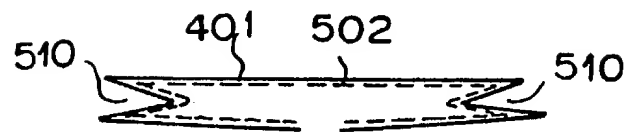
第 3 1 図



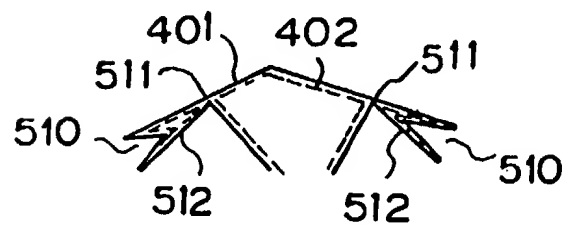
第 3 2 図



第 3 3 図



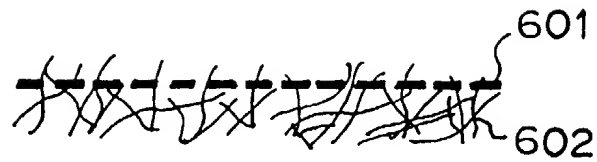
第 3 4 図



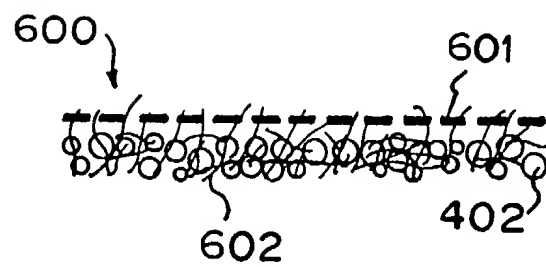
第 3 5 図



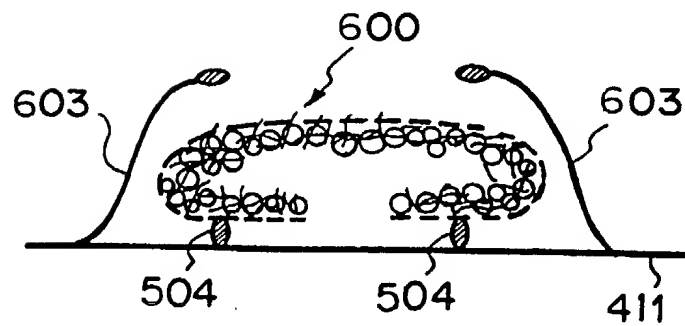
第 3 6 図



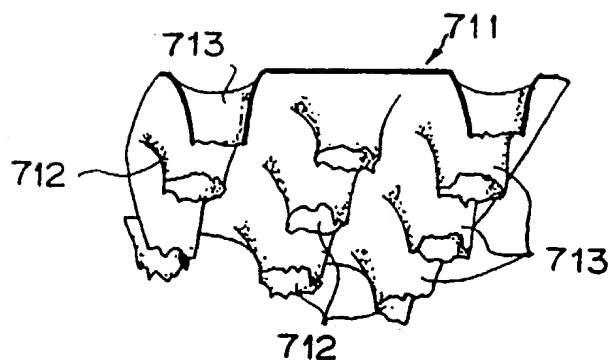
第 3 7 図



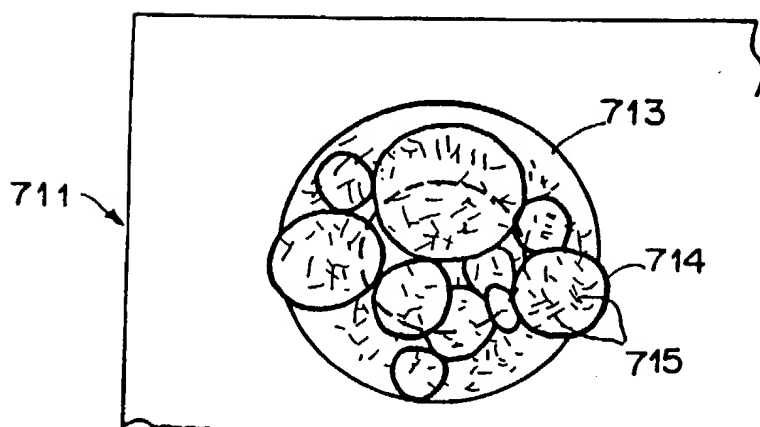
第 3 8 図



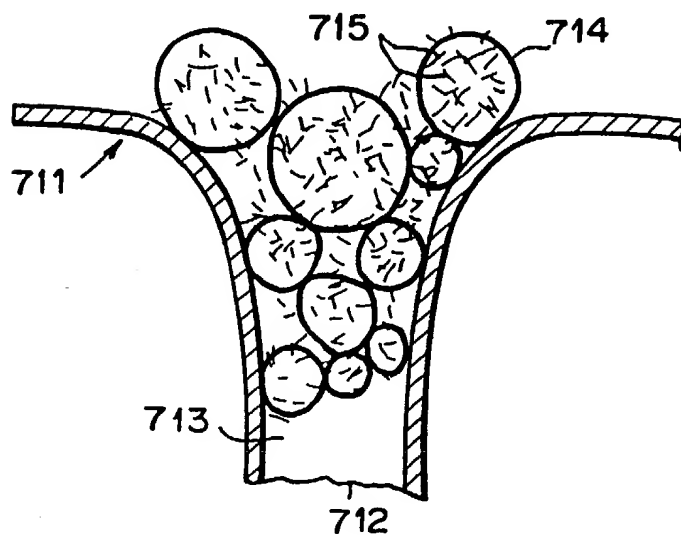
第 3 9 図



第 4 0 図

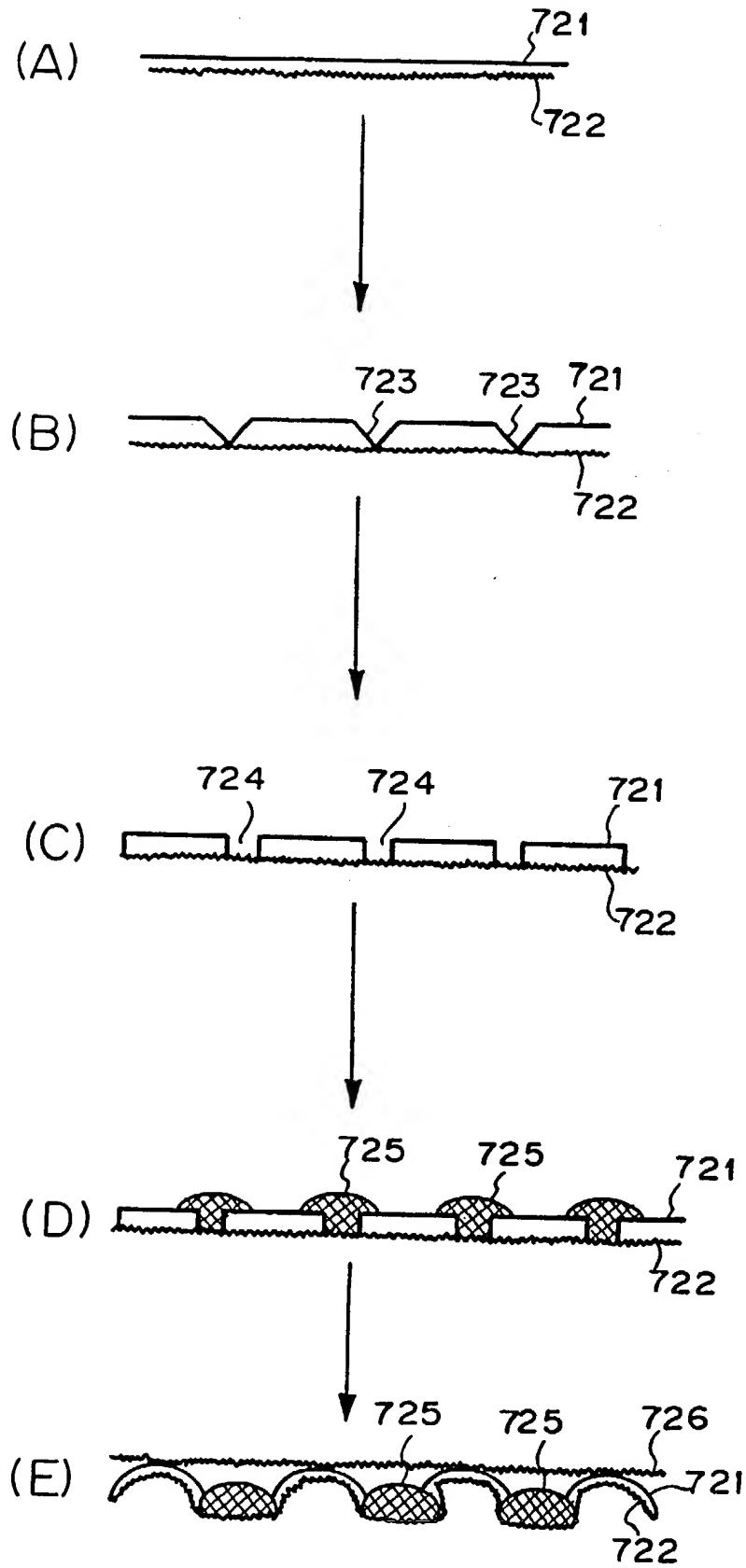


第 4 1 図

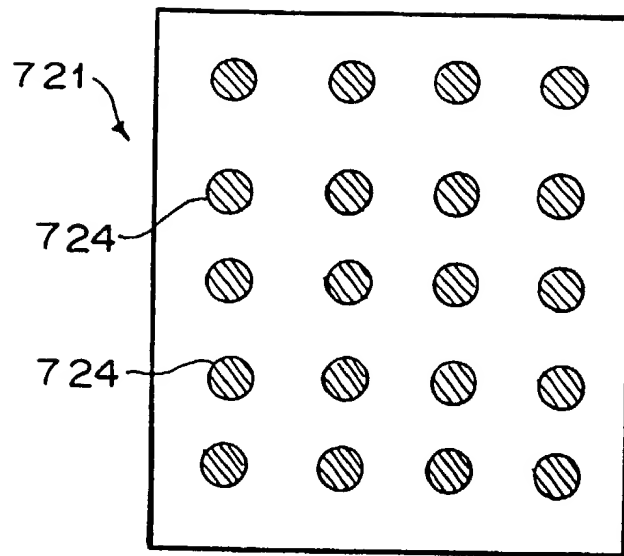


19/48

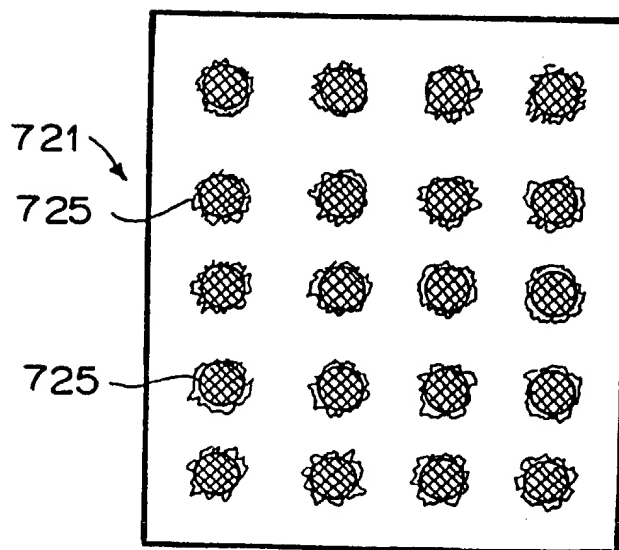
第 4 2 図



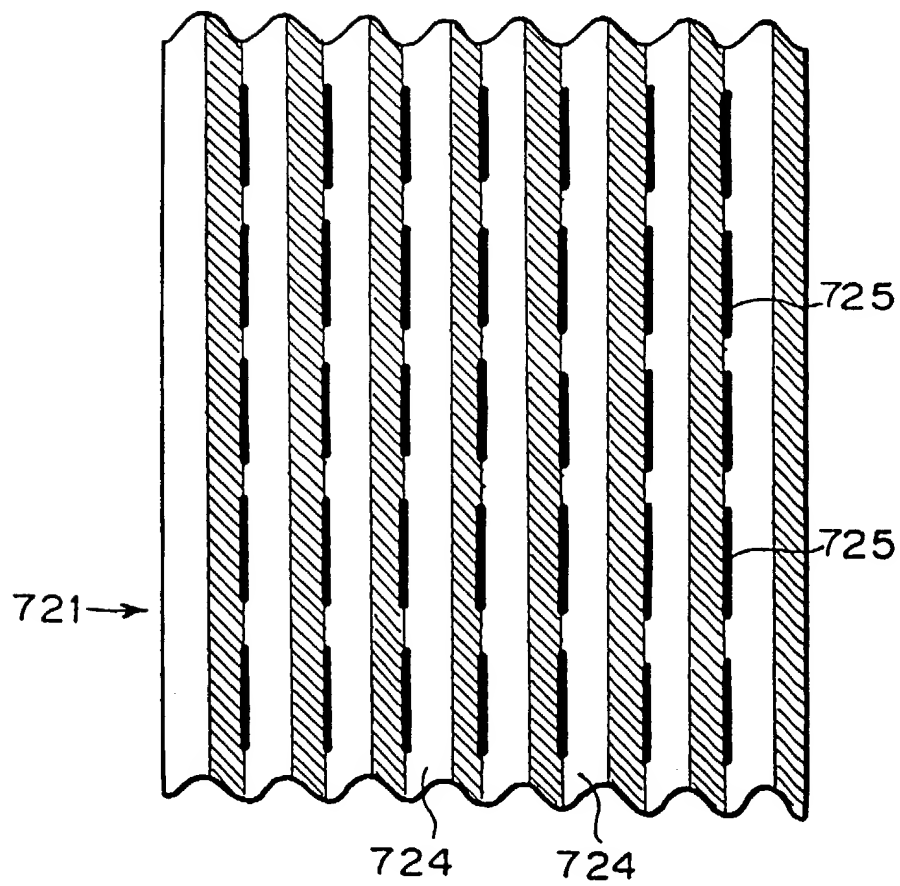
第 4 3 図



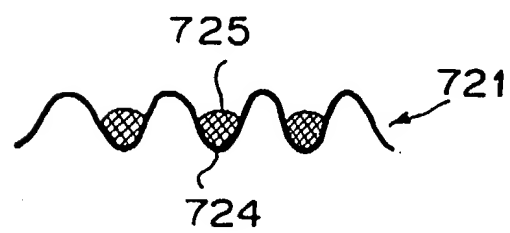
第 4 4 図



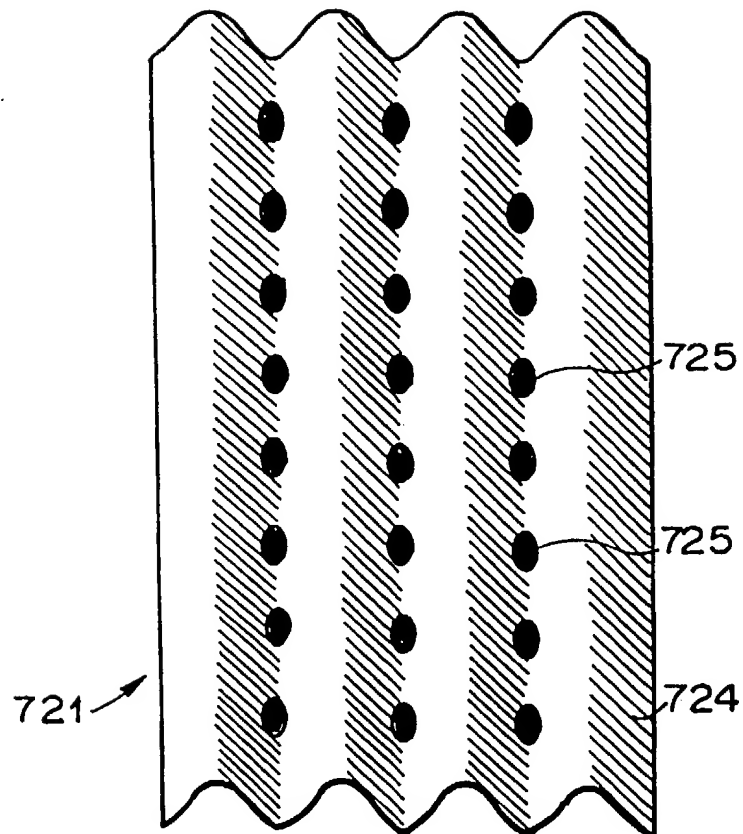
第 4 5 図



第 4 6 図

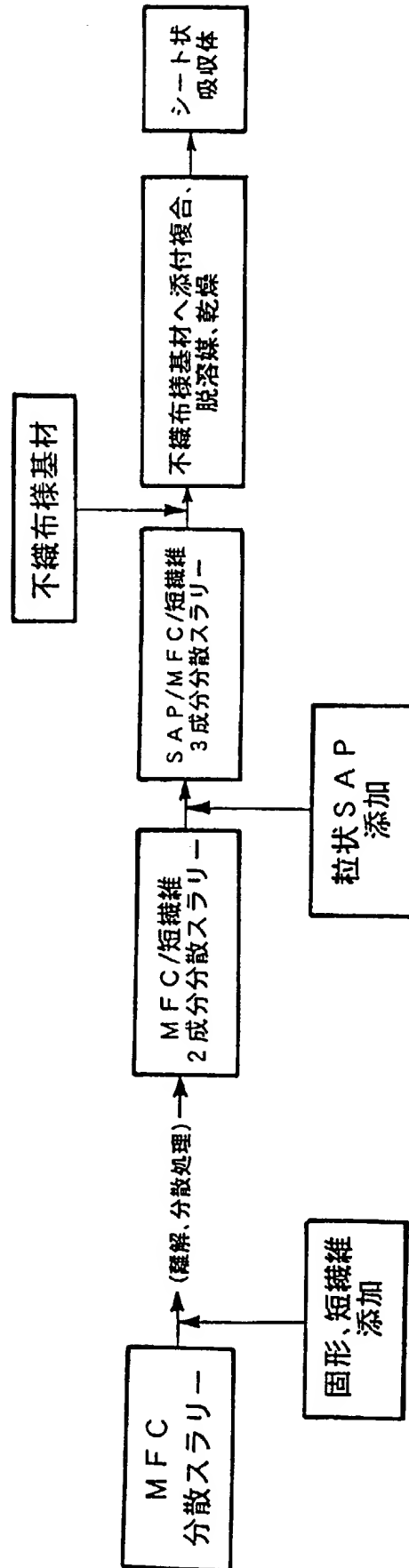


第 4 7 図



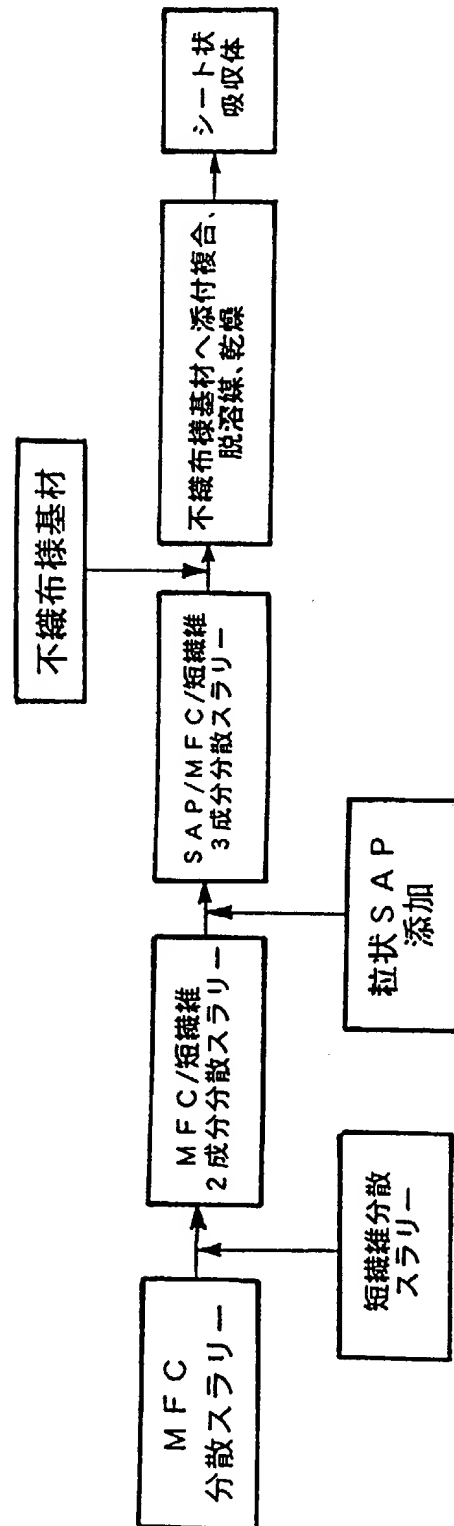
23/48

第 4 8 図



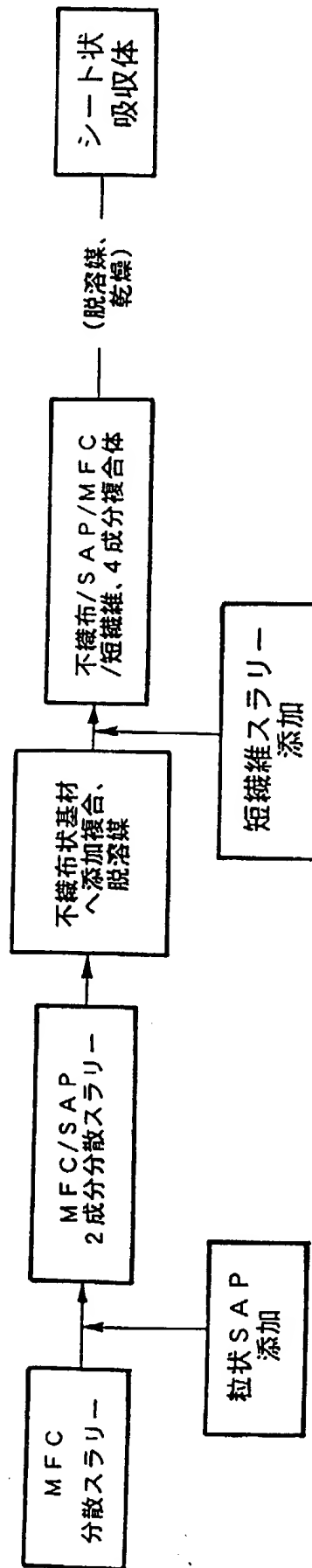
24/48

第49図



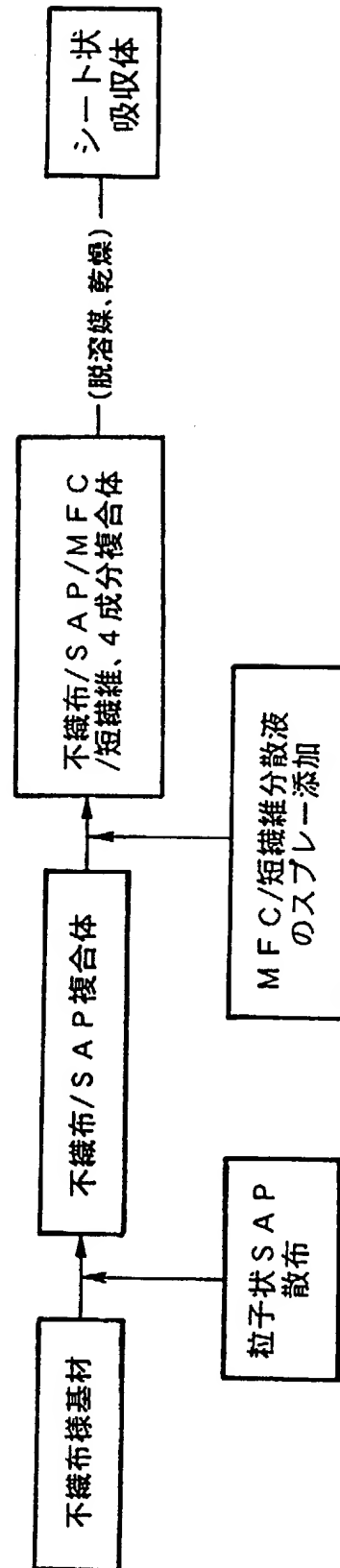
25/48

第50図

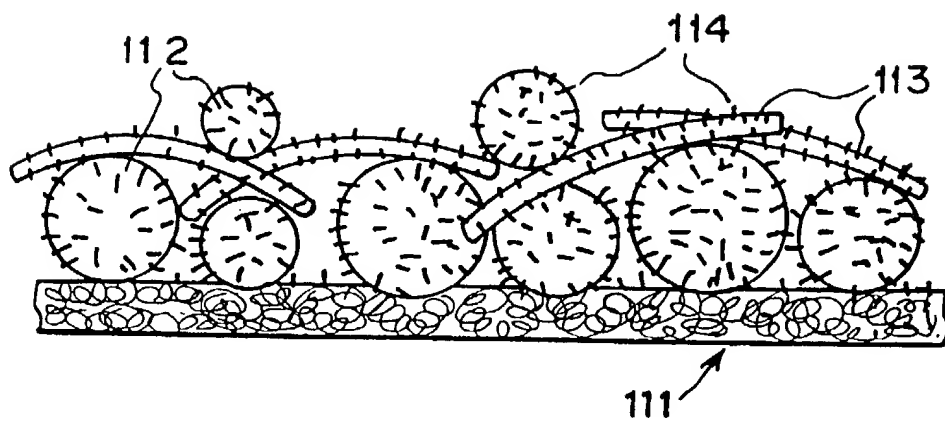


26/48

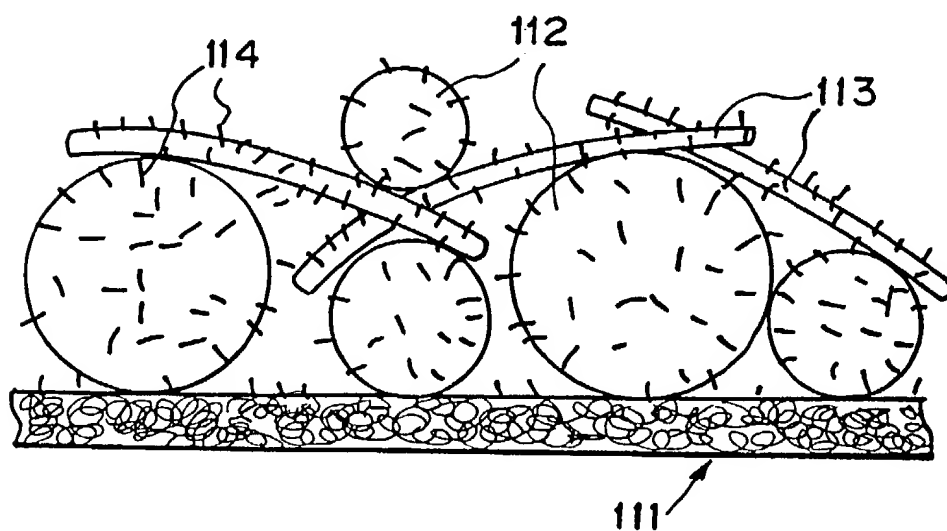
第51図



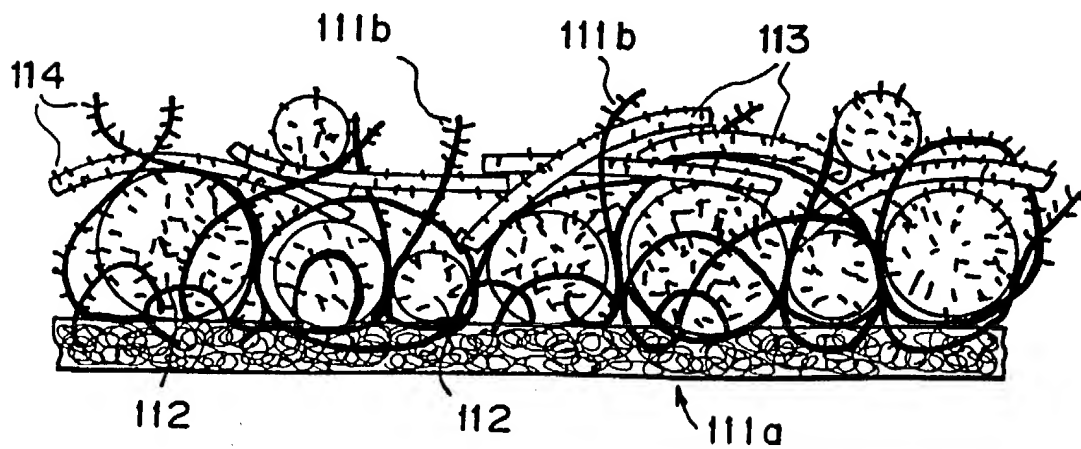
第 5 2 図



第 5 3 図

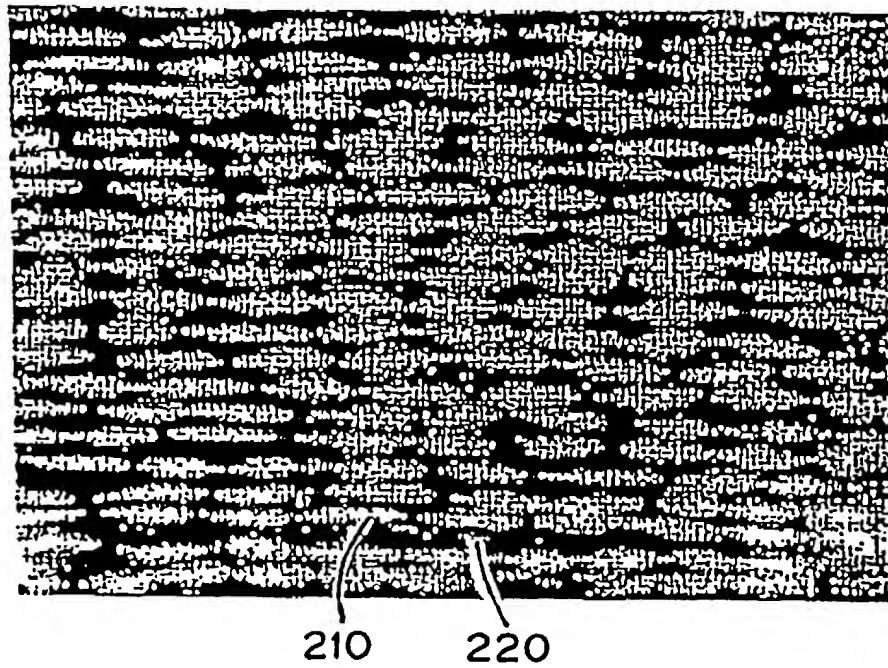


第 5 4 図

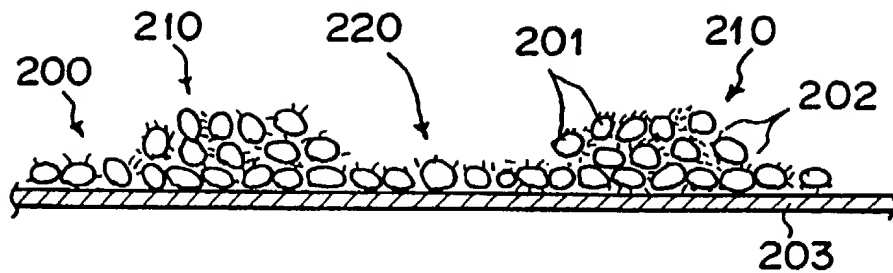


28/48

第 5 5 図

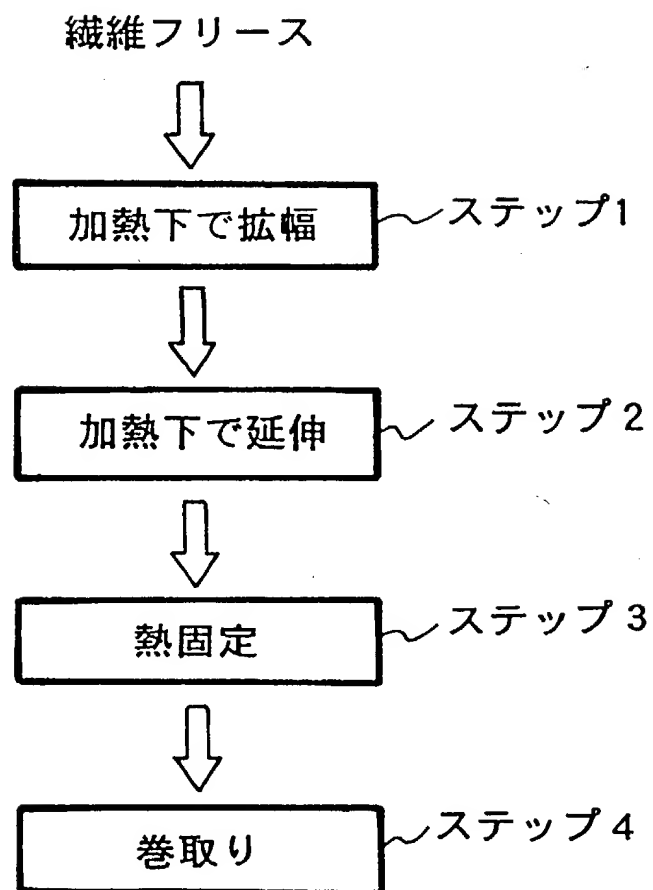


第 5 6 図



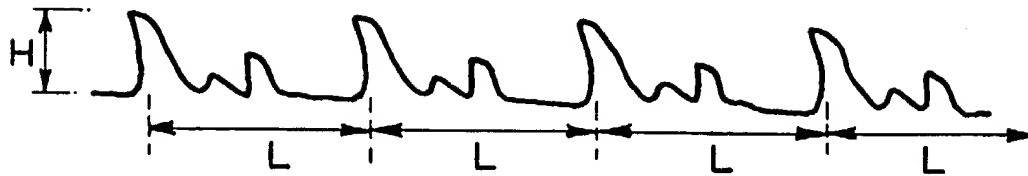
29/48

第 5 7 図

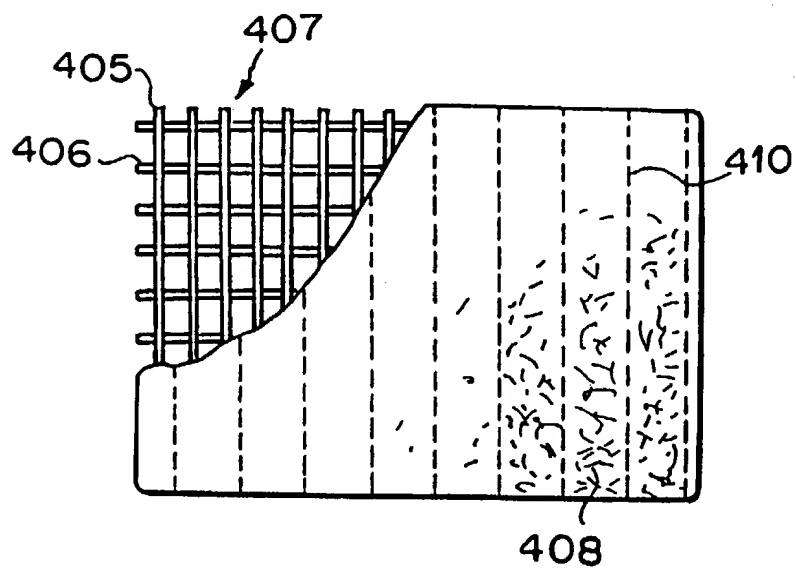


30/48

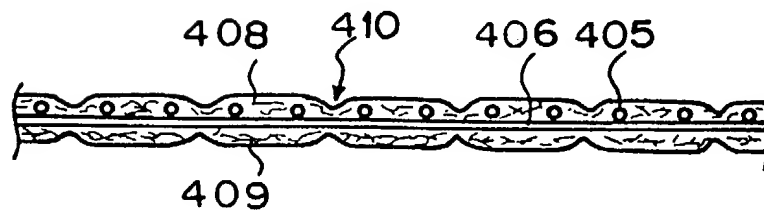
第 5 8 図



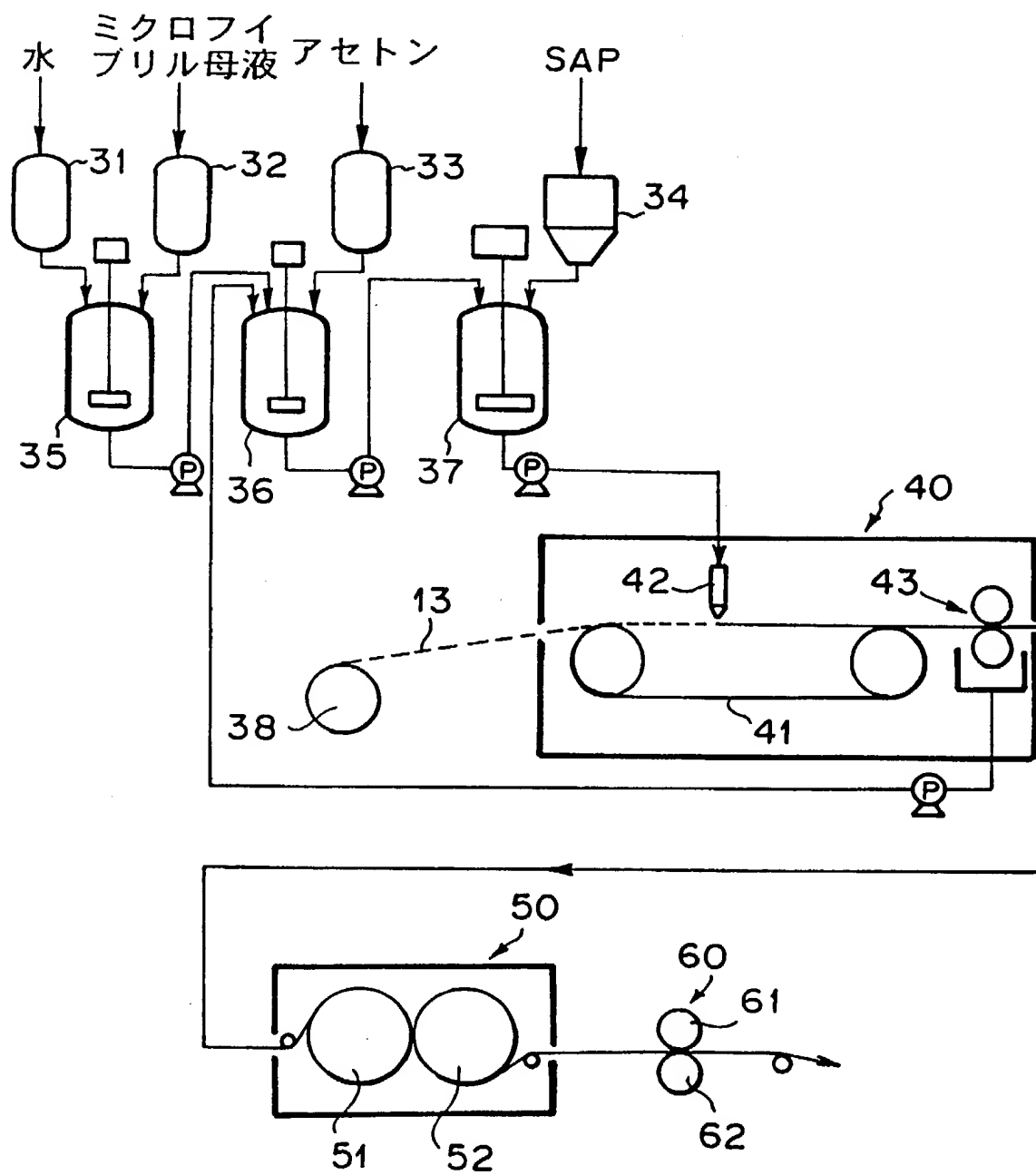
第 5 9 図



第 6 0 図

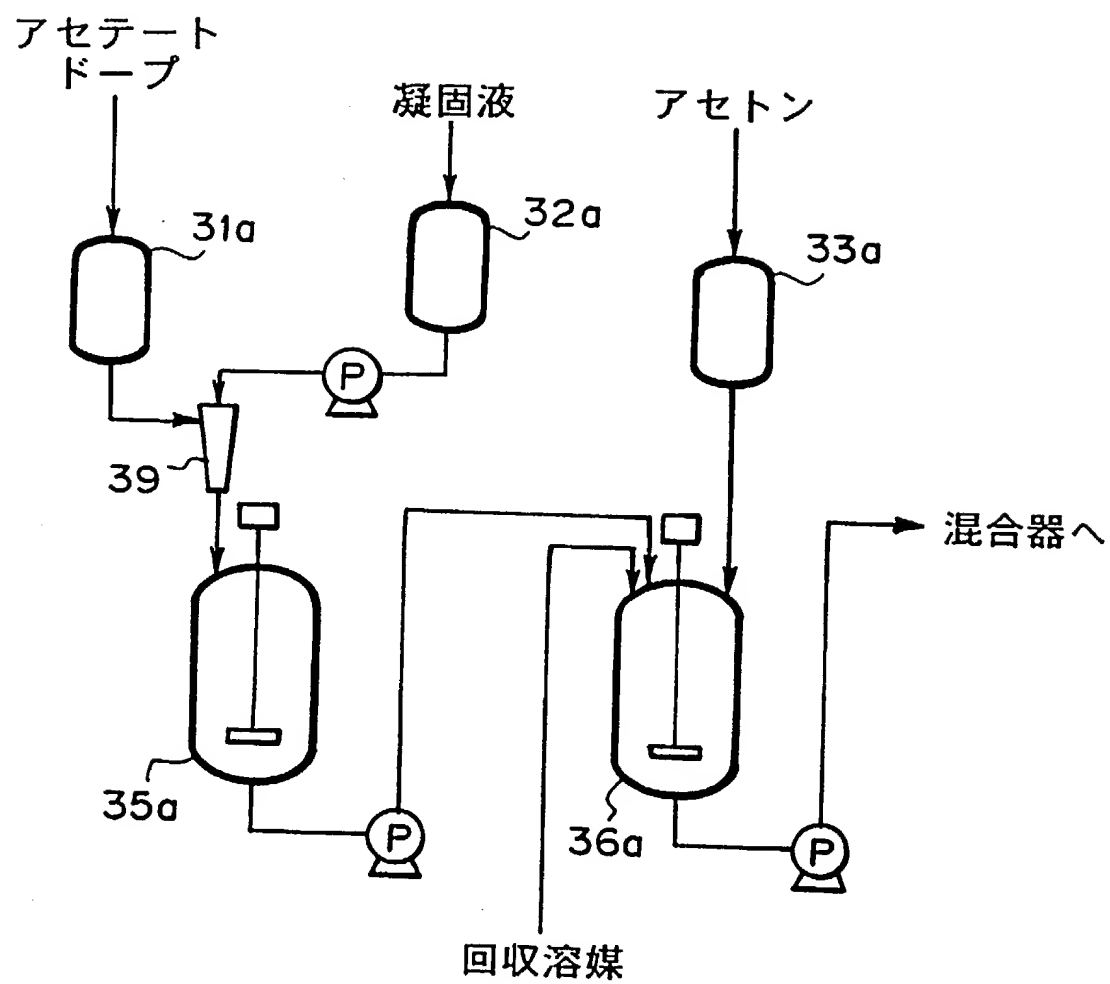


第 6 1 図



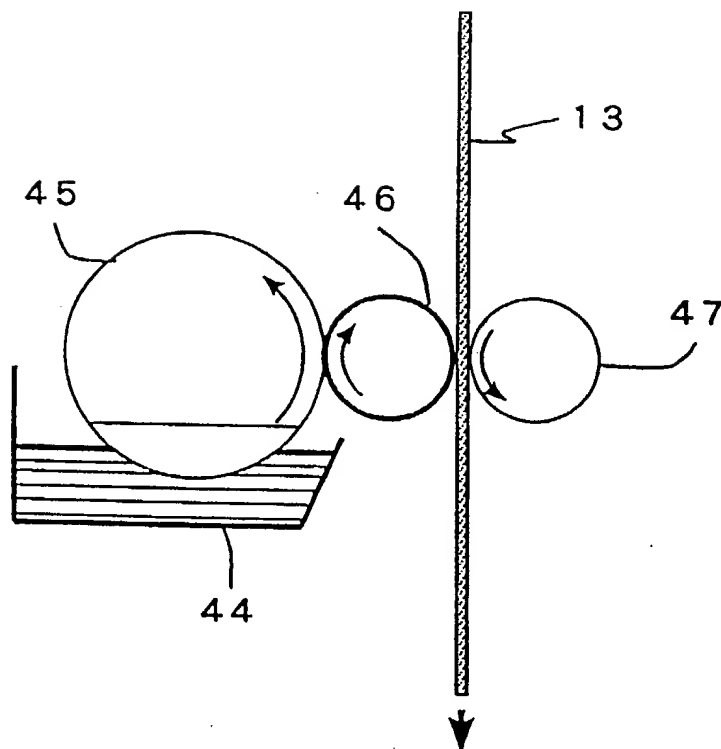
32/48

第 6 2 図

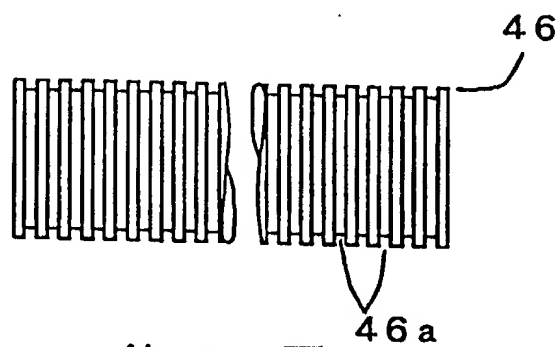


33/48

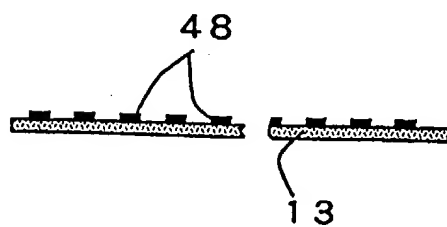
第 6 3 図



第 6 4 図

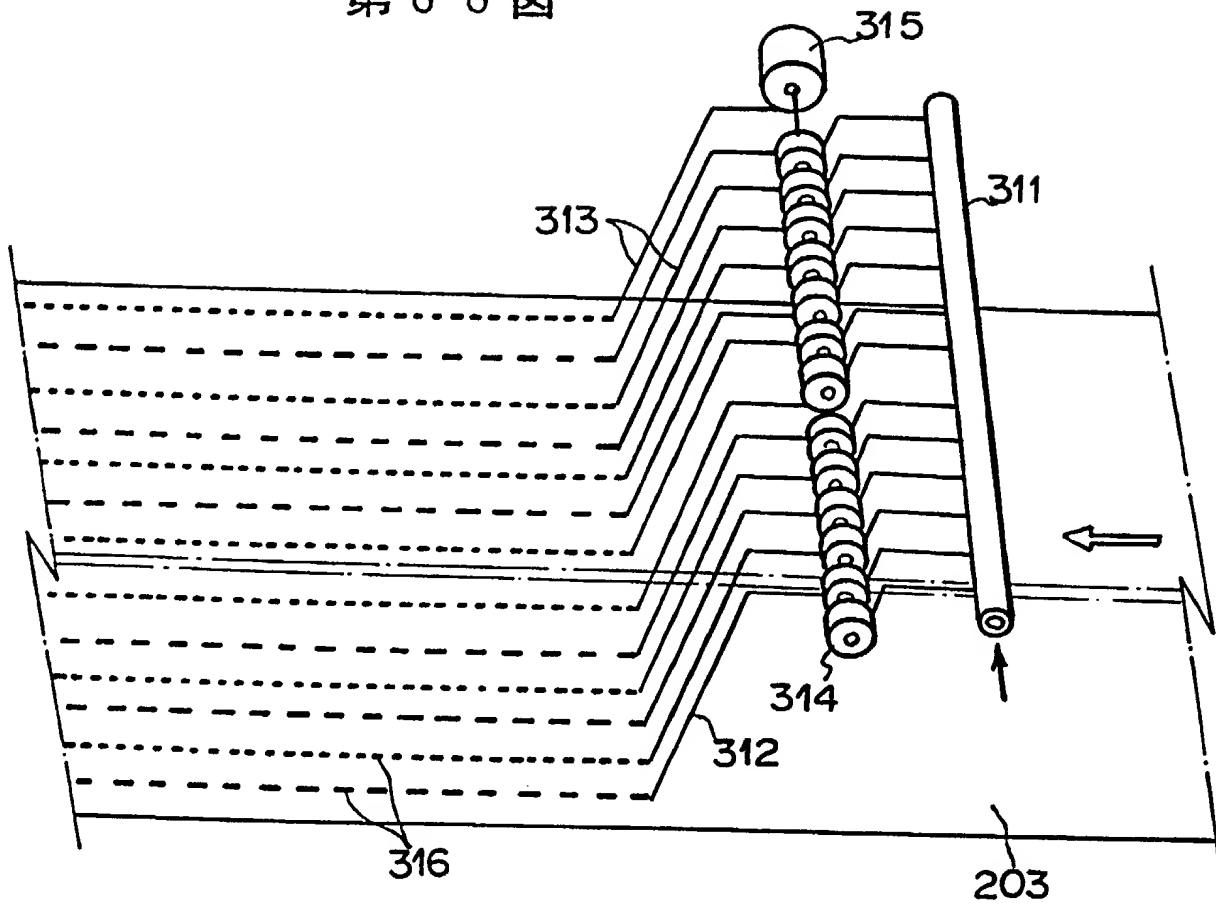


第 6 5 図

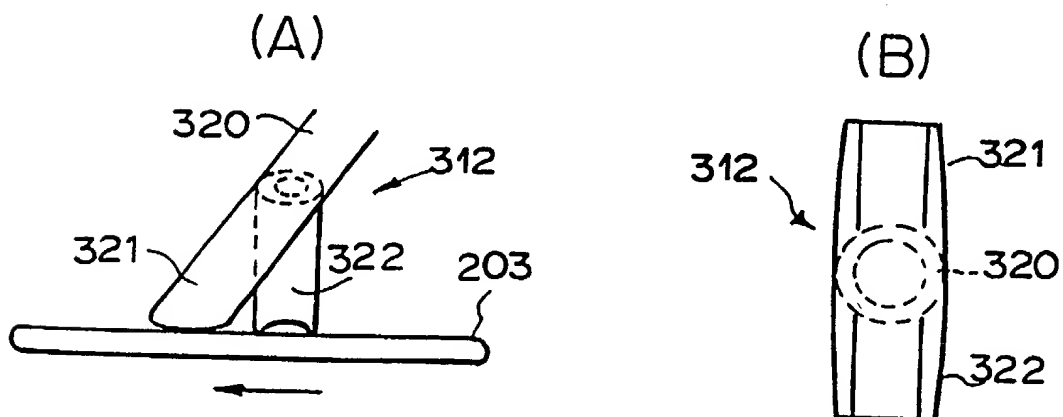


34/48

第 6 6 図

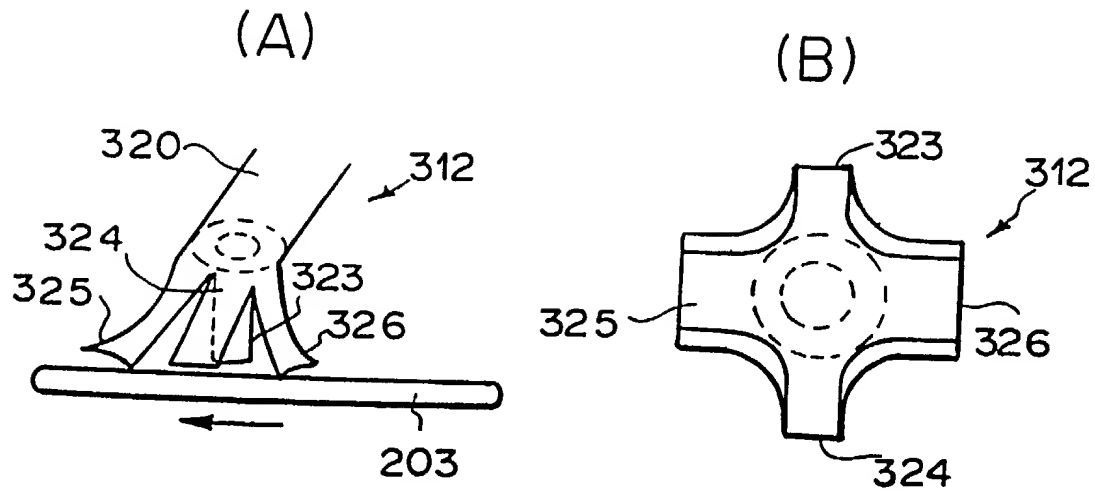


第 6 7 図

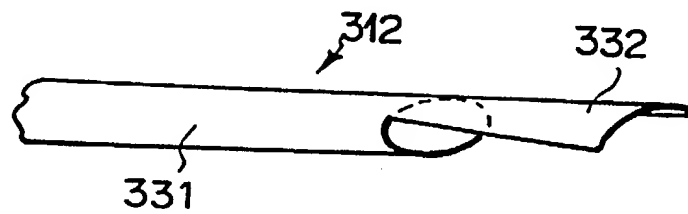


35/48

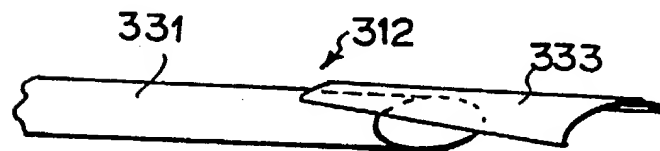
第 6 8 図



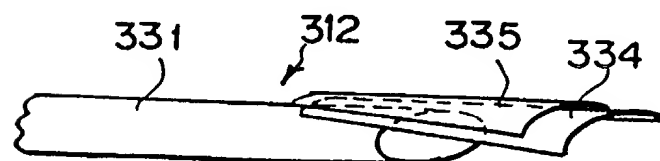
第 6 9 図



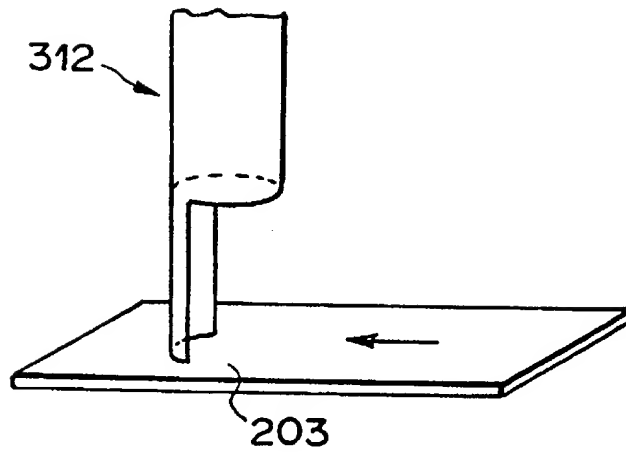
第 7 0 図



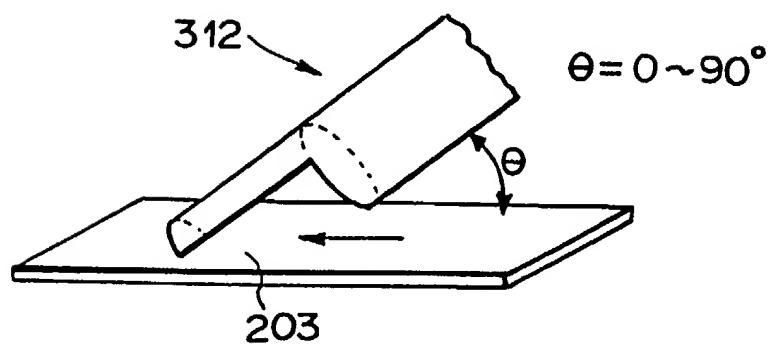
第 7 1 図



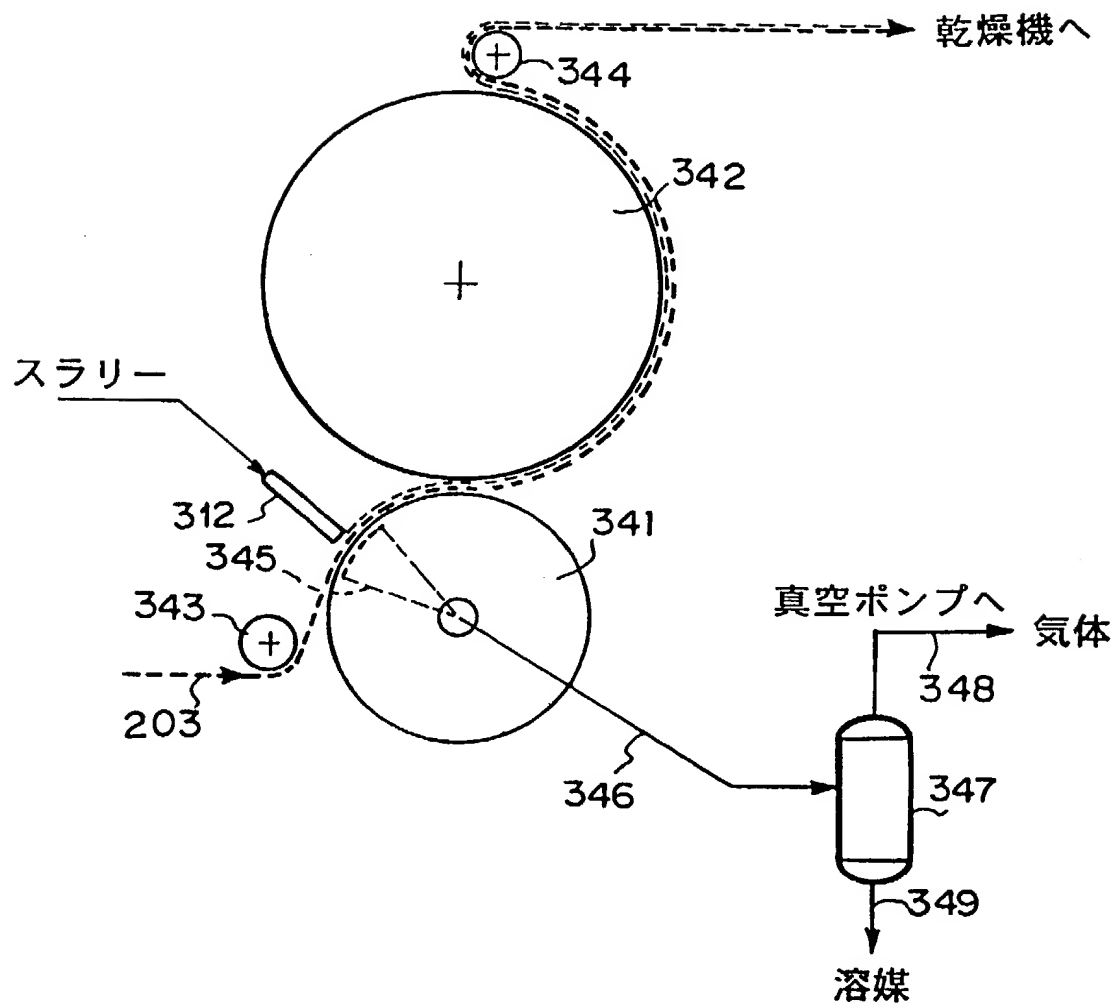
第 7 2 図



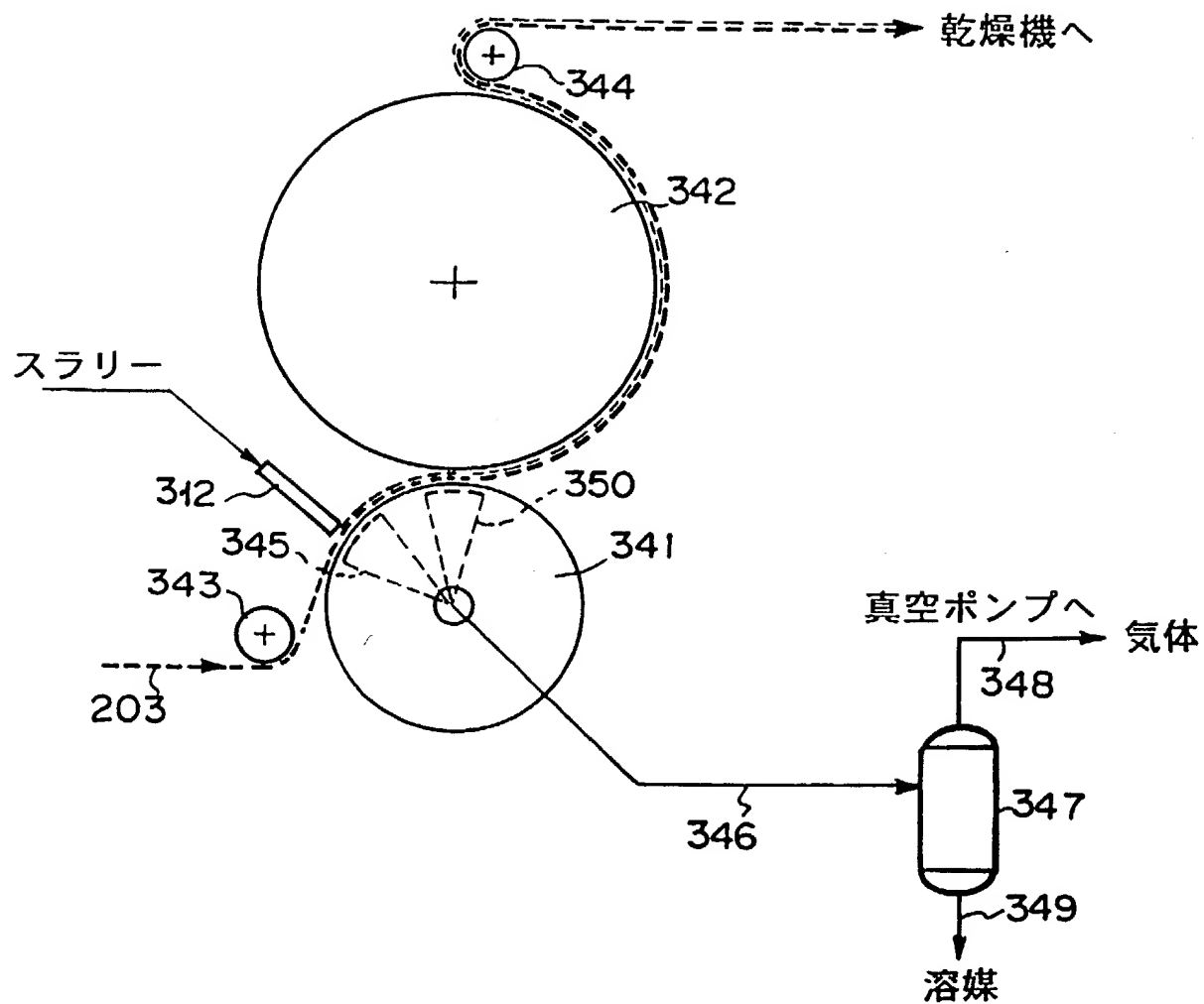
第 7 3 図



第 7 4 図

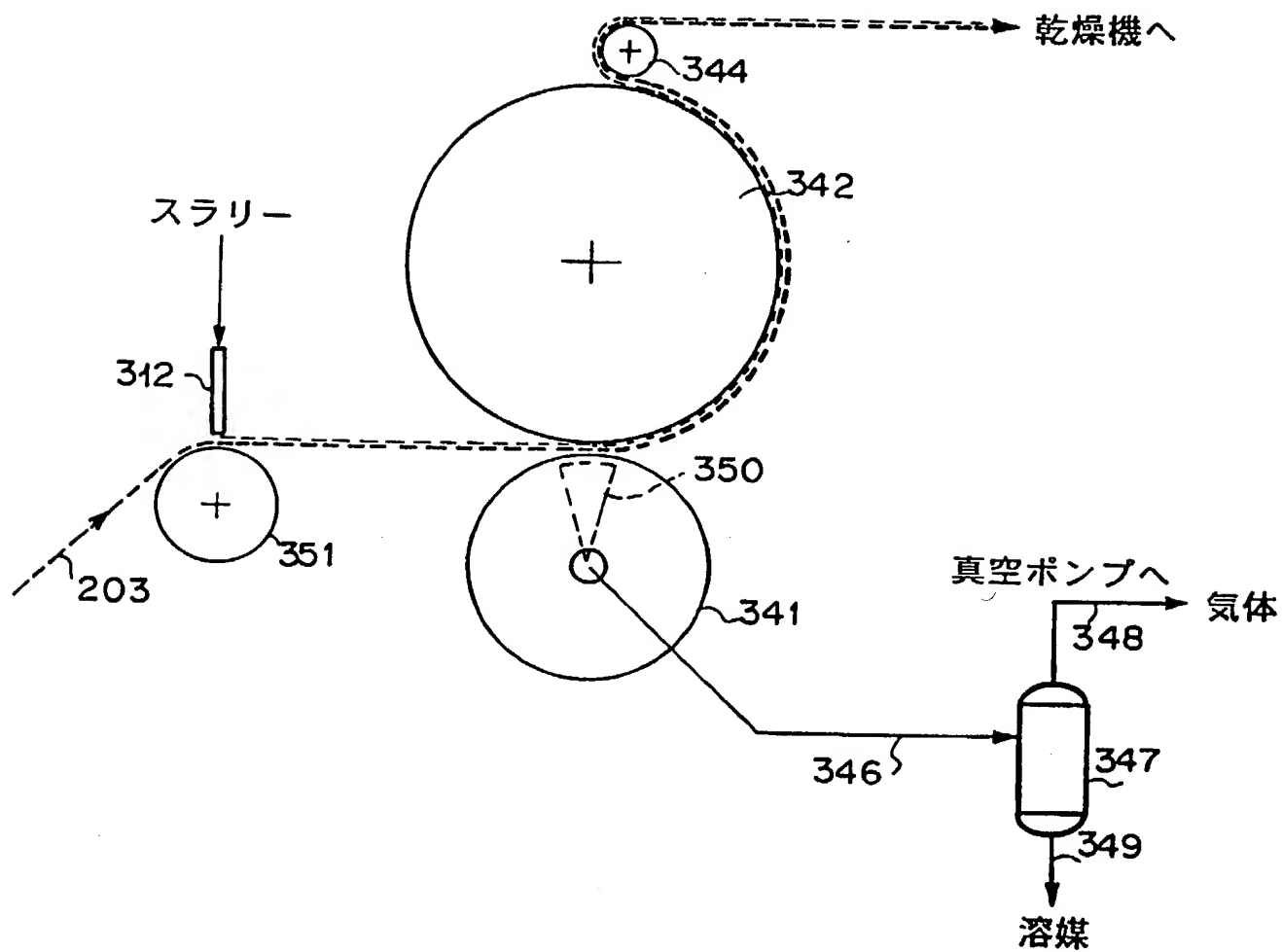


第 7 5 図



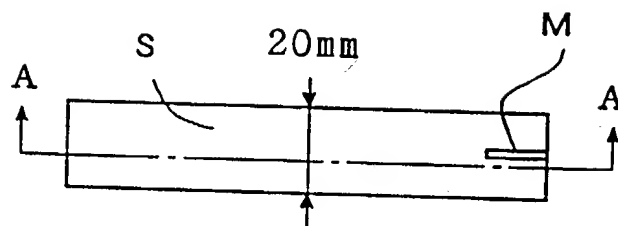
39/48

第 7 6 図

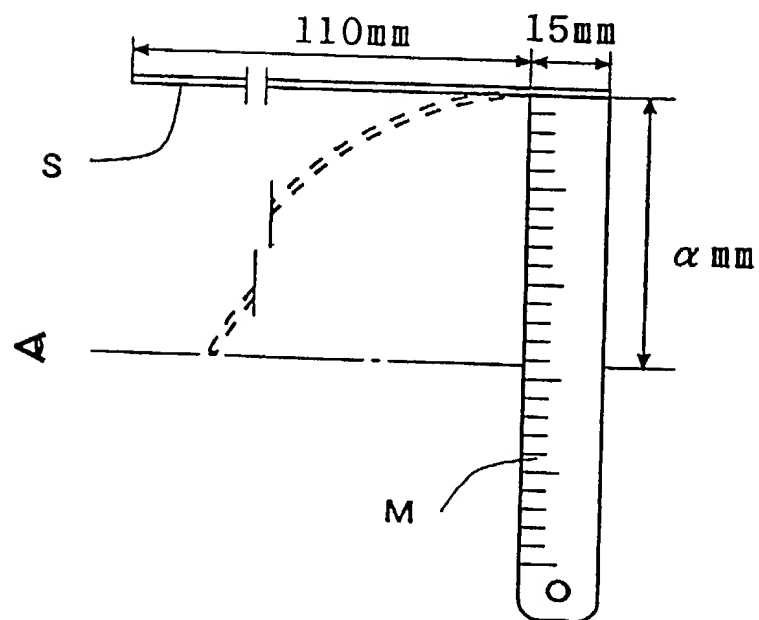


40/48

第 7 7 図



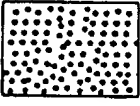
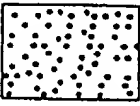
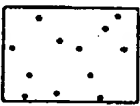
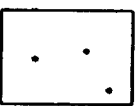

第 7 8 図



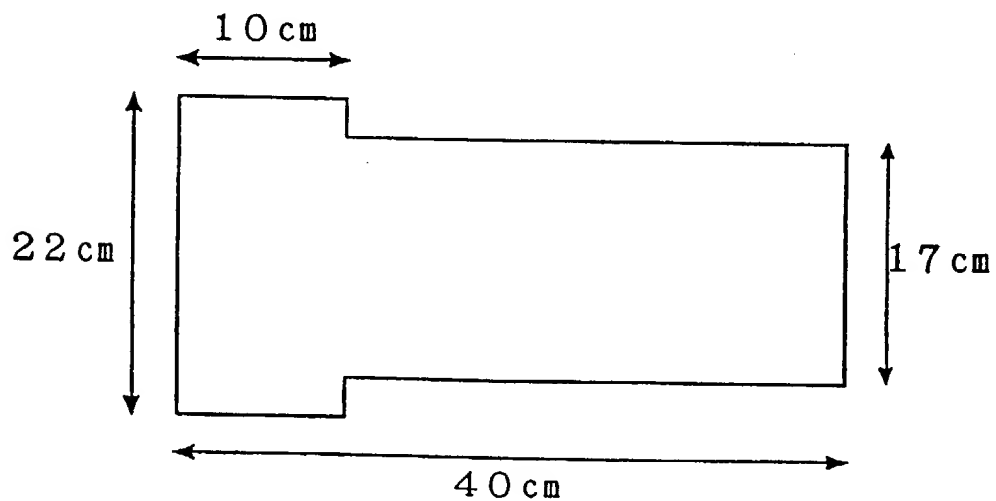
41/48

第 7 9 図

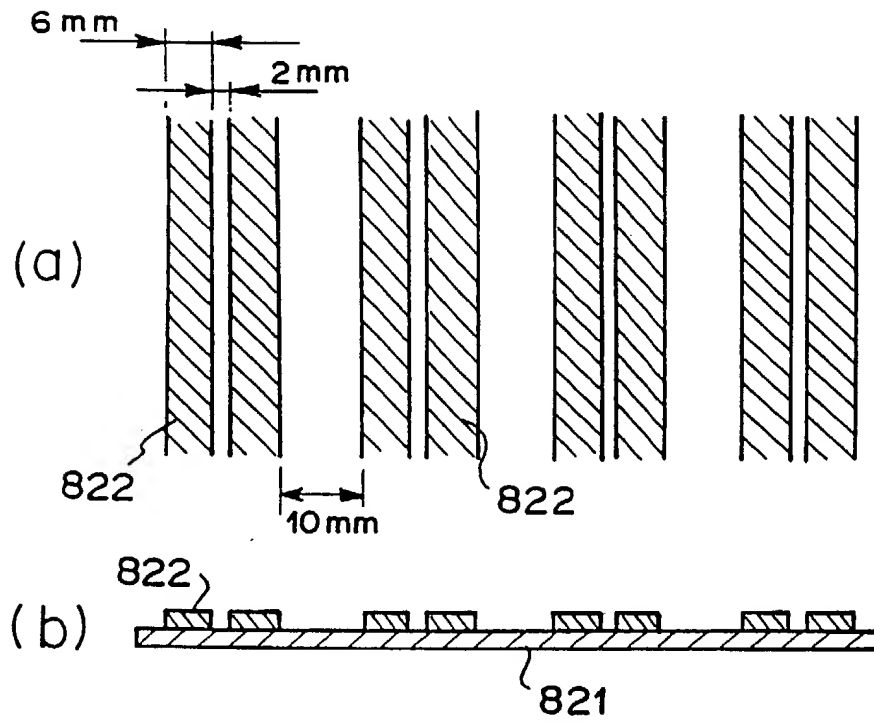
判定の基準

付着状態					
付着面積 (%)	80~100	30~60	10~20	5~1	0 (付着なし)
グレード	1 級	2 級	3 級	4 級	5 級

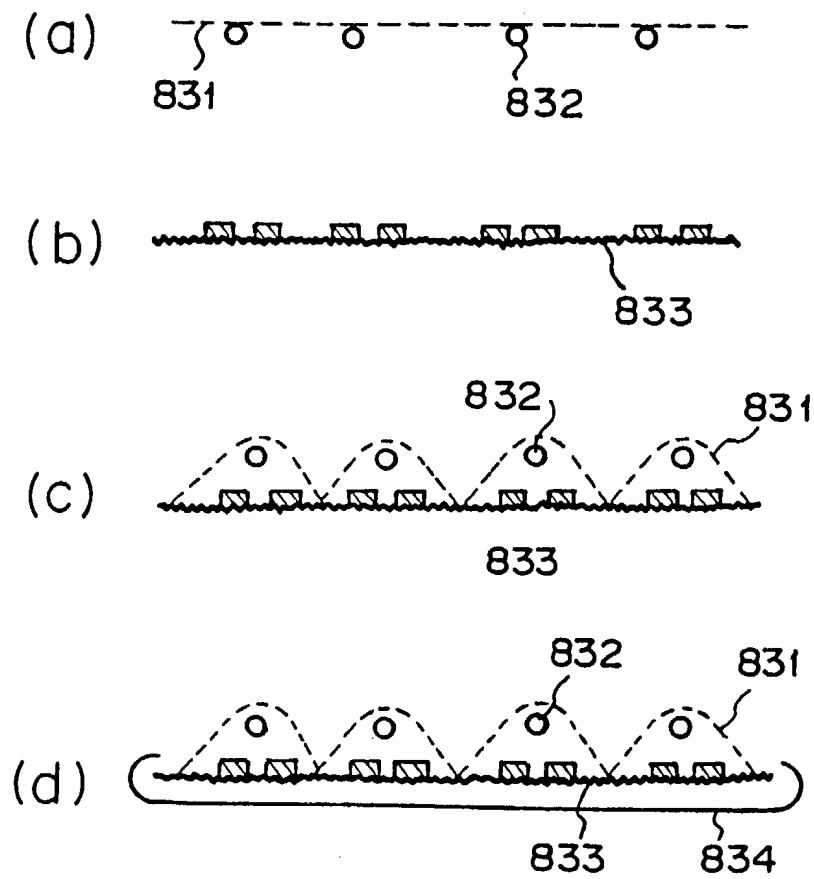
第 8 0 図



第 8 1 図

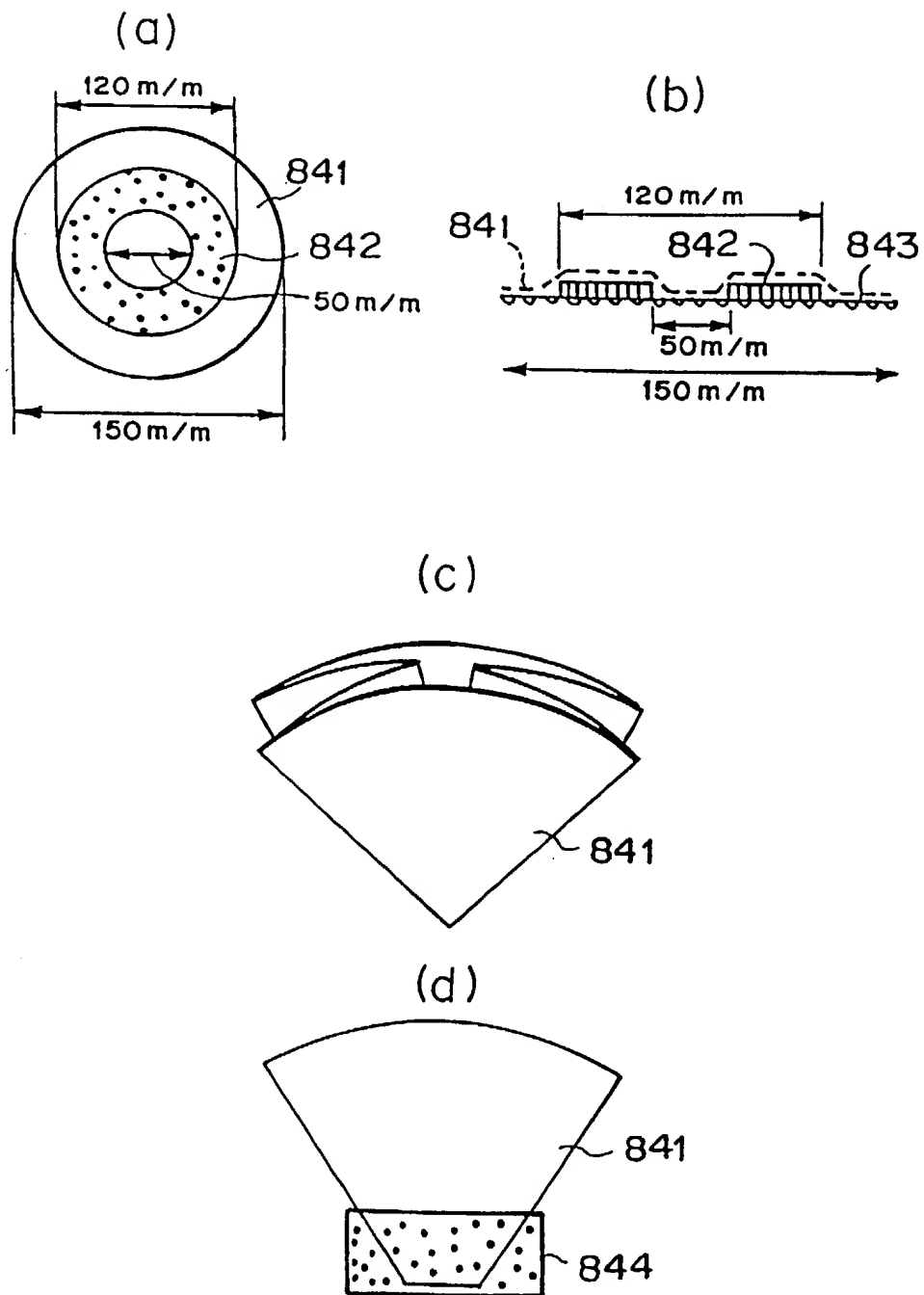


第 8 2 図



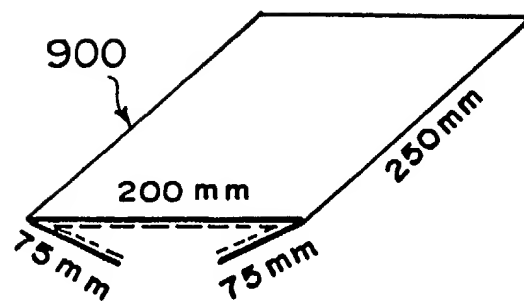
43/48

第 8 3 図

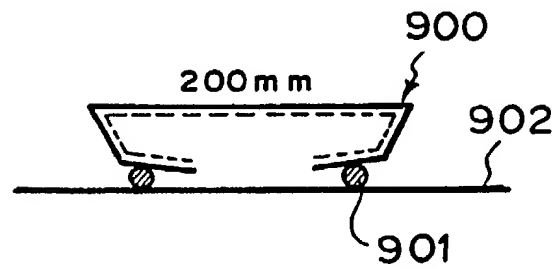


44/48

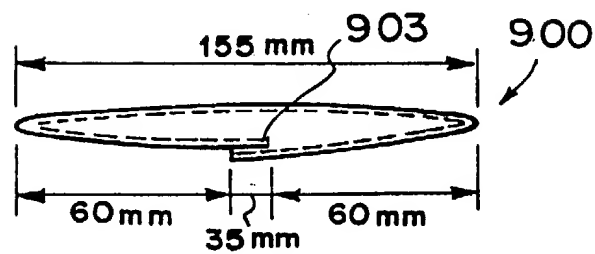
第 8 4 図



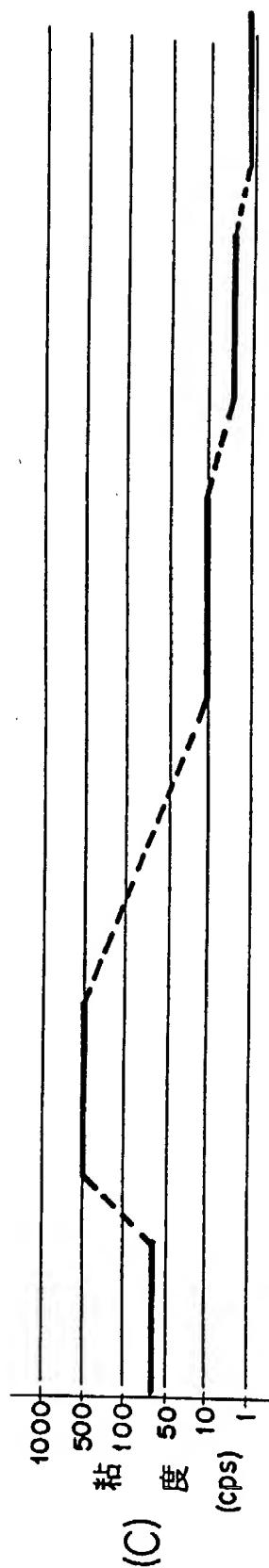
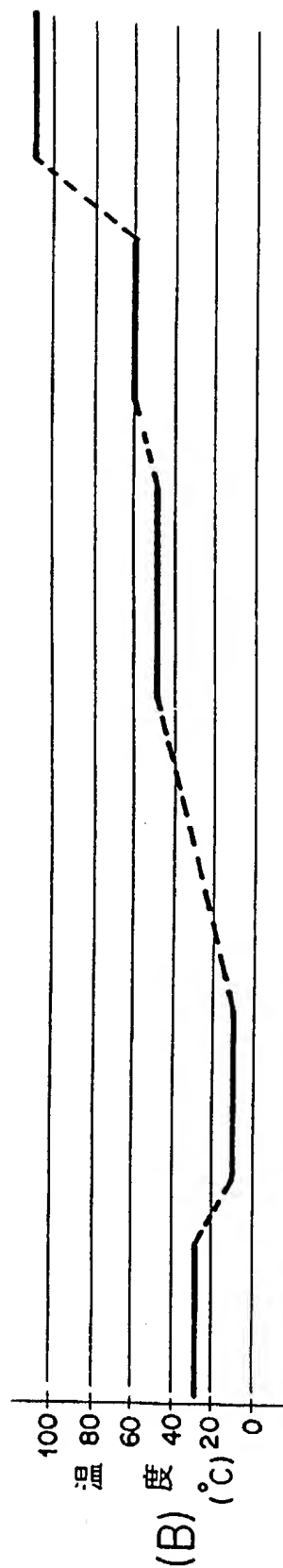
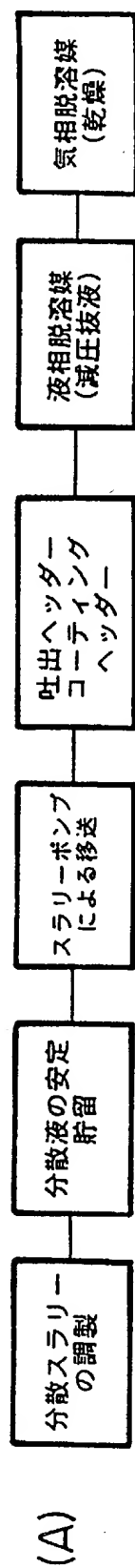
第 8 5 図



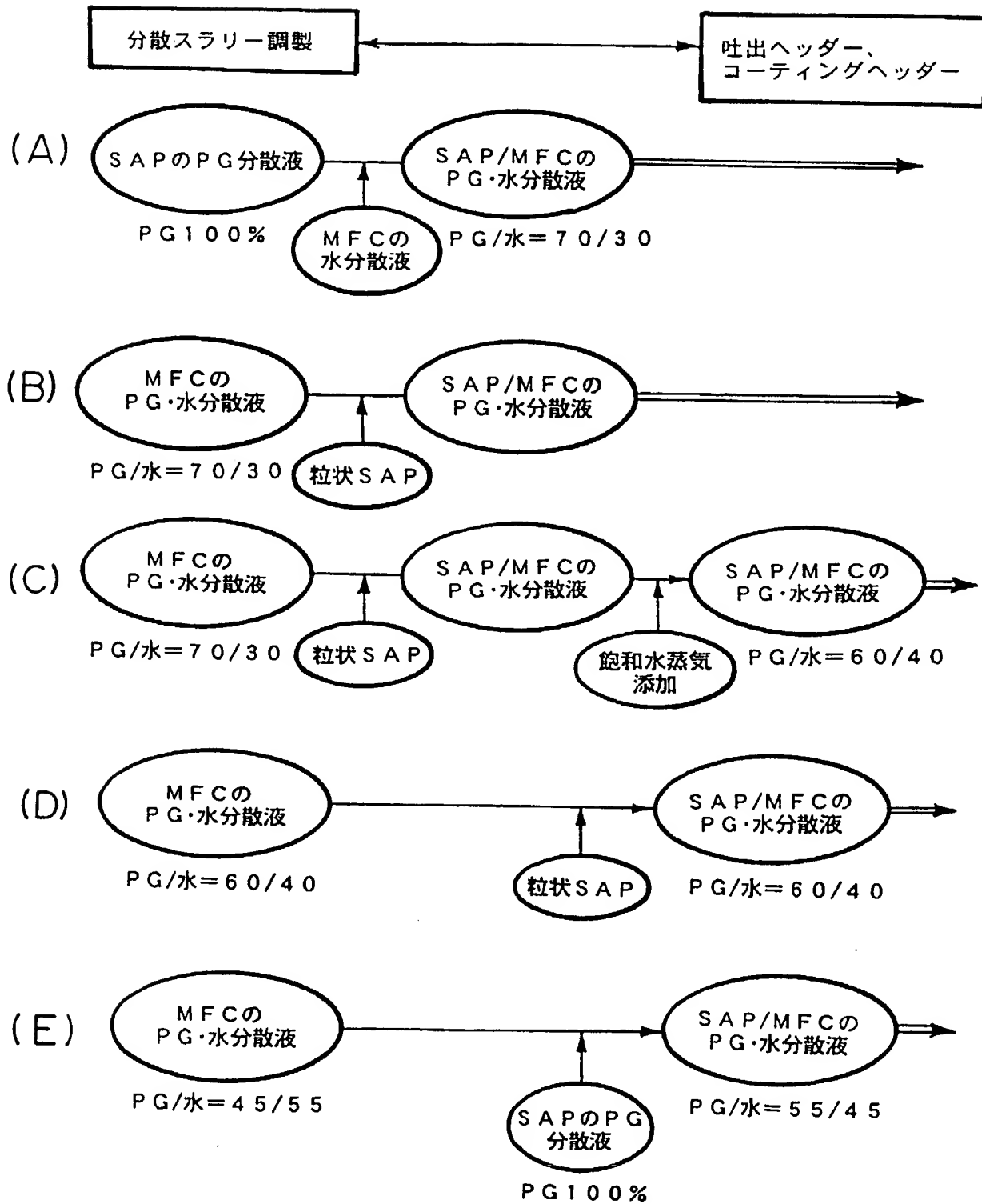
第 8 6 図



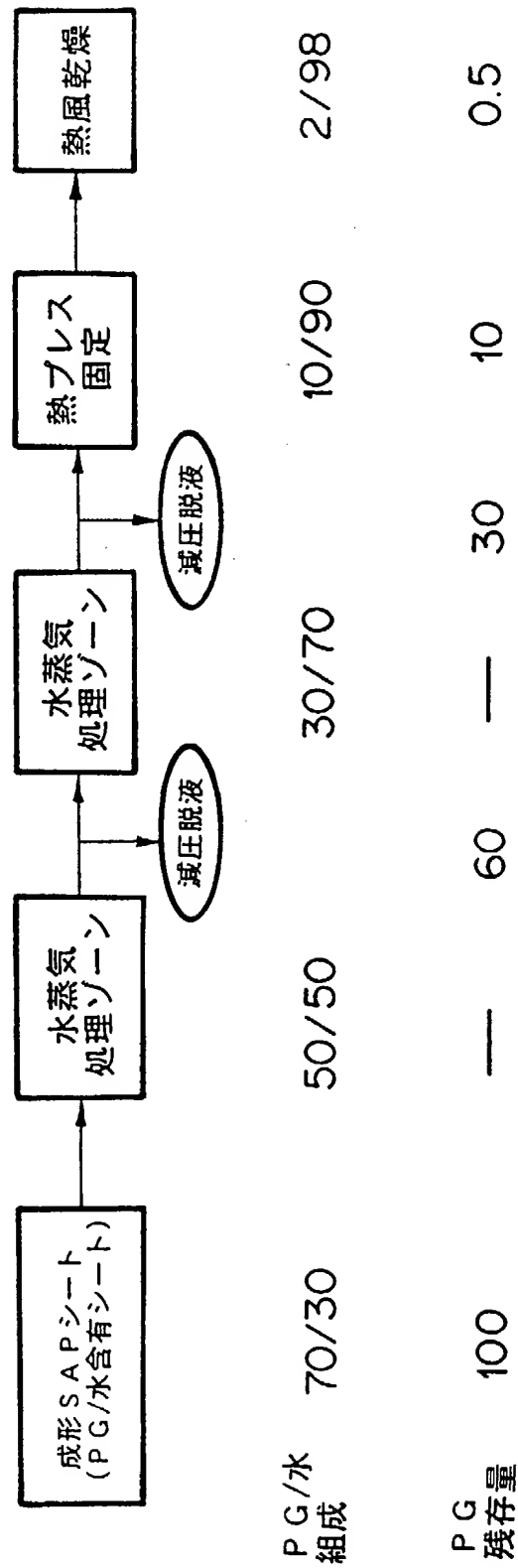
第 8 7 図



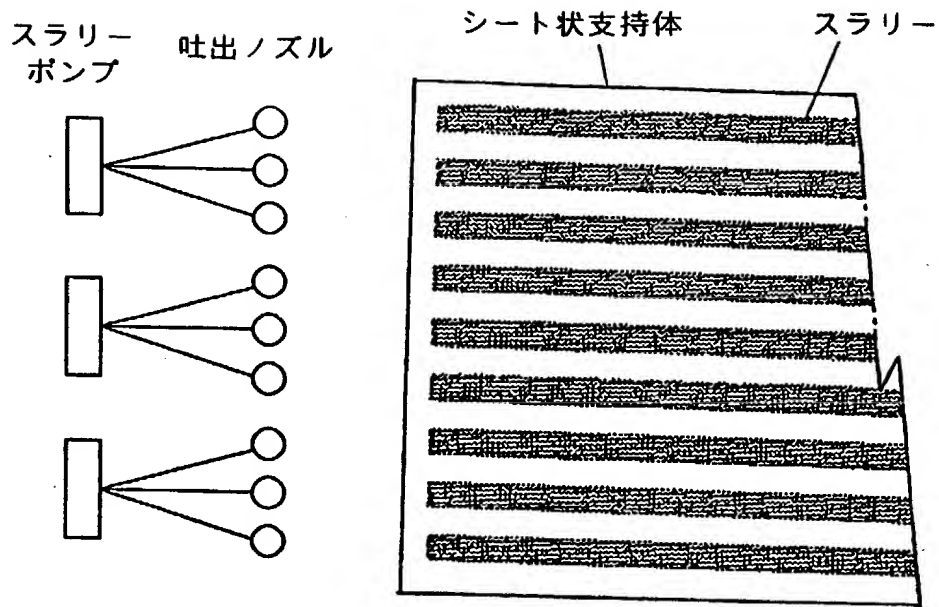
第 8 8 図



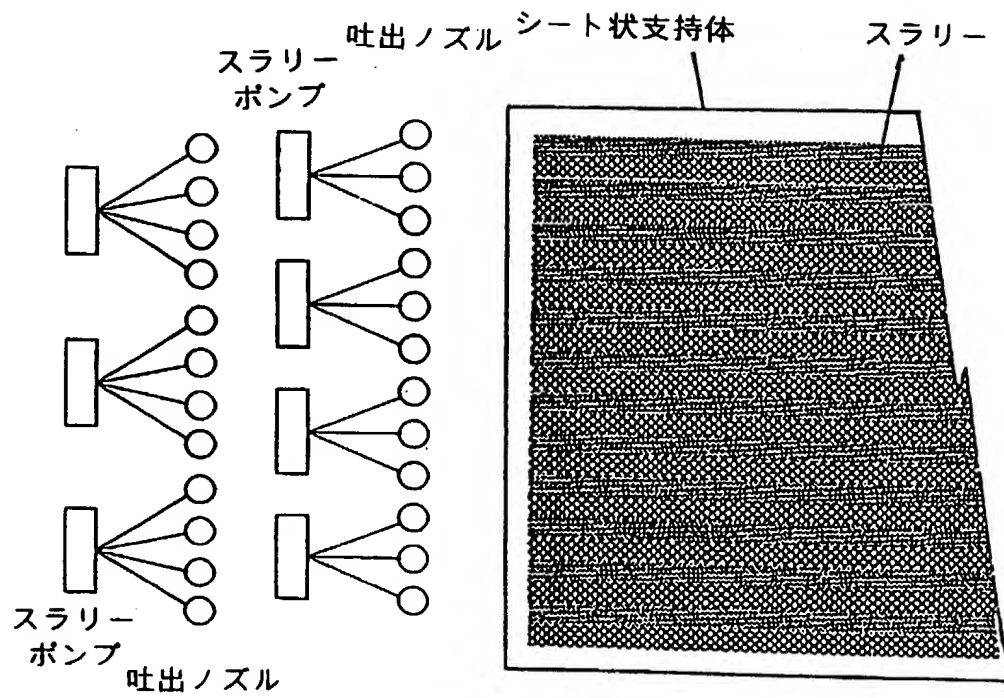
第 8 9 図



第 90 図



第 91 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L1/00, A61L15/00, A41B13/00, D06M15/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L1/00, A61L15/00, A41B13/00, D06M15/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-509511, A (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH.), October 8, 1996 (08. 10. 96), Claims & WO, 94/25521, A1 & DE, 4206850, A1	1-89
A	JP, 4-504969, A (Micro Vesicular Systems, Inc.), September 3, 1992 (03. 09. 92), Claims & WO, 90/10426, A1 & US, 4944734, A	1-89
A	JP, 62-36467, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Ajinomoto Co., Inc., Sony Corp.), February 17, 1987 (17. 02. 87), Claims & EP, 200409, A1	1-89
A	JP, 62-27413, A (Rinken Zosen K.K.), February 5, 1987 (05. 02. 87), Claims (Family: none)	1-89

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 March 9, 1998 (09. 03. 98)

 Date of mailing of the international search report
 March 17, 1998 (17. 03. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 57-45057, A (Shinko Kagaku K.K.), March 13, 1982 (13. 03. 82), Claims (Family: none)	1-89
A	JP, 62-2918, A (Noa Chemical Products K.K.), January 8, 1987 (08. 01. 87), Claims (Family: none)	1-89

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L1/00, A61L15/00, A41B13/00, D06M15/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L1/00, A61L15/00, A41B13/00, D06M15/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-509511, A (ヒエミツシェ ファブリーク シュ トックハウセン ゲー. エム. ベー. ハー), 8. 10月. 199 6 (08. 10. 96), 特許請求の範囲 & WO, 94/25521, A1 & DE, 4206850, A1	1-89
A	JP, 4-504969, A (マイクロ ベシキュラ システム ズ, インコーポレイテッド), 3. 9月. 1992 (03. 09. 92), 特許請求の範囲 & WO, 90/10426, A1 & US, 4944734, A	1-89

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 03. 98

国際調査報告の発送日

17.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 62-36467, A (工業技術院長, 味の素株式会社, ソニー株式会社), 17. 2月. 1987 (17. 02. 87), 特許請求の範囲 & EP, 200409, A1	1-89
A	JP, 62-27413, A (林兼造船株式会社), 5. 2月. 1987 (05. 02. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-89
A	JP, 57-45057, A (新興化学工業株式会社), 13. 3月. 1982 (13. 03. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-89
A	JP, 62-2918, A (ノアケミカルプロダクツ株式会社), 8. 1月. 1987 (08. 01. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-89